

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ імені Ігоря Сікорського»

ІНСТРУМЕНТАЛЬНІ МЕТОДИ ХІМІЧНОГО АНАЛІЗУ

МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ

до виконання лабораторних робіт
для студентів спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія»

Затверджено на засіданні кафедри
хімічної технології переробки
полімерних та композиційних
матеріалів

Протокол № 9 від 15.02.2017

Київ - 2017

Інструментальні методи хімічного аналізу: Метод. вказівки до викон. лаборат. робіт для студ. спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія» / Укл. : О.В. МIRONЮК – К.: НТУУ «КПІ ім. І. Сікорського», 2017. – 65 с.

*Гриф «Рекомендовано вченою радою хіміко-технологічного факультету»
(Протокол № 4 від 24.04.2017 р.)*

Навчальне видання

ІНСТРУМЕНТАЛЬНІ МЕТОДИ ХІМІЧНОГО АНАЛІЗУ

МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ

до виконання лабораторних робіт

для студентів спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія»

Укладачі:

О.В. МIRONЮК, канд. тех. наук

Відповідальний
редактор

Л.І. Мельник, канд. тех. наук

Рецензент

О.Л. Сокольський, к-т техн. наук, доц.

ЗМІСТ

Вступ.....	4
<i>Лабораторна робота №1</i>	
Вивчення атомної структури матеріалів методом інфрачервоної спектроскопії.....	5
<i>Лабораторна робота № 2</i>	
Електронна та оптична мікроскопія.....	17
<i>Лабораторна робота № 3</i>	
Спектроскопія ядерного магнітного резонансу.....	21
<i>Лабораторна робота 4</i>	
Визначення питомої поверхні дисперсних матеріалів.....	29
<i>Лабораторна робота № 5</i>	
Визначення складу полікристалічних матеріалів методом рентгенофазового аналізу.....	33
<i>Лабораторна робота №6</i>	
Термічний аналіз наповнювачів.....	50
<i>Лабораторна робота № 6.1</i>	
Дериватографічний аналіз наповнювачів.....	57
<i>Лабораторна робота №6.2</i>	
Розрахунок енергії активації перетворення.....	61
Список використаної та рекомендованої літератури.....	62

ВСТУП

Курс «Інструментальні методи хімічного аналізу» є базовою складовою при підготовці бакалаврів напряму «Хімічна технологія». Він містить знання про методи ідентифікації та проведення аналізу властивостей і складу полімерних матеріалів, типові для галузі науки про високомолекулярні сполуки. Курс базується на вивчених раніше фундаментальних дисциплінах, а саме курсах «Фізика», «Фізична хімія», «Аналітична хімія» та фахових дисциплінах «Функціональні полімерні матеріали» та «Полімерізаційні (поліконденсаційні) матеріали», «Гума та її властивості».

Метою курсу є оволодіння студентами знаннями сучасних методів інструментального аналізу полімерних матеріалів та композицій на їх основі, критеріїв вибору найбільш інформативного методу аналізу а також здатностями до проведення ідентифікації та комплексного визначення хімічного складу полімерних матеріалів композицій.

Серія лабораторних робіт в курсі «Інструментальні методи хімічного аналізу» присвячена саме одержанню студентами практичних навичок з використання інструментальних методів при ідентифікації високомолекулярних сполук та визначення хімічного складу і структури композитів. В ході виконання робіт студенти набувають досвіду з приготування зразків, проведення аналізу та інтерпретації результатів, визначення меж застосування окремих експериментальних методів.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №1

ВИВЧЕННЯ АТОМНОЇ СТРУКТУРИ МАТЕРІАЛІВ МЕТОДОМ ІНФРАЧЕРВОНОЇ СПЕКТРОСКОПІЇ

Мета роботи: знайомство з методом інфрачервоної спектроскопії, отримання спектрів пропускання за допомогою інфрачервоного спектрометра SPECORD 75IR.

Прилади й матеріали: спектрофотометр SPECORD 75IR, скельця KBr, ступка, ніж, мікрометр, прес, таблиця ліній поглинання в інфрачервоній області спектра, зразки для отримання спектрів - 0,5-3 мг дослідної речовини.

Теоретичні відомості

Інфрачервона спектроскопія (ІЧС), розділ оптичної спектроскопії, що включає отримання, дослідження та застосування спектрів пропускання, поглинання і відбивання в інфрачервоній (ІЧ) області спектра. Інфрачервона спектроскопія займається головним чином вивченням молекулярних спектрів речовин, так як в інфрачервоній області розташовано більшість коливальних і обертальних спектрів молекул.

Інфрачервоне випромінювання - електромагнітне випромінювання, що займає спектральну область між червоним кінцем видимого випромінювання (з довжиною хвилі $\lambda \approx 0,74$ мкм) і короткохвильовим радіовипромінюванням ($\lambda \approx 1-2$ мм). Інфрачервону область спектра, зазвичай, умовно поділяють на ближню (0,74 - 2,5 мкм), середню (2,5 - 50 мкм) і дальню (50 - 2000 мкм). При проходженні ІЧ-випромінювання через речовину відбувається його поглинання на частотах, що збігаються з деякими коливальними і обертальними частотами молекул, або з частотами коливань кристалічної решітки. В результаті інтенсивність ІЧ-випромінювання на цих частотах падає - утворюються смуги поглинання (рис.1.1). Це поглинання носить селективний характер і відбувається, як уже говорилося раніше, на тих частотах, які збігаються з деякими власними частотами коливань атомів в

молекулах речовини і з частотами обертання молекули в цілому, а в разі кристалічної речовини - з частотами коливань кристалічної решітки.

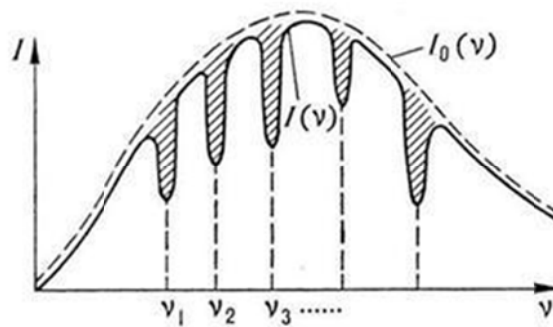


Рис.1.1. Залежність інтенсивності падаючого $I_0(\nu)$ і того, що пройшло через речовину $I(\nu)$ випромінювання. ν_1, ν_2, ν_3 - власні частоти речовини; заштриховані області - смуги поглинання.

Кількісний зв'язок між інтенсивністю (I) випромінювання, що пройшло через речовину, інтенсивністю (I_0) падаючого випромінювання і величинами, що характеризують поглинаючу речовину, дає закон Бугера - Ламберта - Бера, який визначає поступове ослаблення паралельного монохроматичного (одноколірного) пучка світла при поширенні його в дослідній речовині. Якщо потужність пучка, що увійшов в шар речовини товщиною (l), дорівнює (I_0), то, згідно з цим законом, потужність пучка при виході з шару:

$$I(l) = I_0 \cdot e^{-c \cdot l}$$

де $-c$ - питомий показник поглинання світла, розрахований на одиницю концентрації речовини, що визначає поглинання; c залежить від природи і стану речовини і від довжини хвилі випромінювання. На практиці зазвичай інфрачервоний спектр поглинання представляють графічно у вигляді залежності від частоти ν (або довжини хвилі λ) ряду величин, що характеризують дослідну речовину:

- коефіцієнта пропускання

$$T(\nu) = I(\nu)/I_0(\nu)$$

- коефіцієнта поглинання

$$A(\nu) = [I_0(\nu) - I(\nu)]/I_0(\nu) = 1 - T(\nu)$$

- оптичної щільності

$$D(n) = \ln[I/T(n)] = c(n) \cdot c \cdot l,$$

де $c(n)$ - показник поглинання, c - концентрація поглинаючої речовини, l - товщина поглинаючого шару речовини. Оскільки оптична щільність $D(n)$ пропорційна $c(n)$ і c , то вона зазвичай застосовується для кількісного аналізу за спектрами поглинання.

Основні характеристики спектра ІЧ-поглинання - число смуг поглинання в спектрі, їх положення, яке визначається частотою n (або довжиною хвилі λ), ширина і форма смуг, величина поглинання - визначаються природою (структурою і хімічним складом) дослідної речовини, а також залежать від агрегатного стану речовини, температури, тиску та ін.

Метод ІЧС, включає в себе отримання, дослідження та застосування спектрів пропускання, поглинання і відбивання в інфрачервоній області спектра. Але найбільш широке поширення набуло дослідження інфрачервоних спектрів поглинання, які виникають в результаті поглинання інфрачервоного випромінювання при проходженні його через речовину. Інфрачервоний спектр поглинання - ймовірно, унікальна в своєму роді фізична властивість речовини. Не існує двох сполук, з відмінними структурами, але однаковими інфрачервоними (ІЧ) спектрами. У деяких випадках відмінності в спектрах можуть бути практично непомітні, але вони завжди є. У більшості випадків ІЧ-спектр є "відбитком пальців" молекули, який легко відрізнити від спектрів інших молекул. Відомо, що положення піків поглинання характерне для окремих груп атомів, а його інтенсивність прямопропорційна їх концентрації в речовині. Звідси випливає, що вимірювання інтенсивності поглинання може дати інформацію про кількість даного компонента в складі зразка. За своїми можливостями метод майже універсальний. Зразки можуть бути рідкими, твердими або газоподібними. Вони можуть бути органічними або неорганічними, хоча неорганічні речовини іноді не дають добре виражених спектрів. У звичайних умовах для

ІЧ-випромінювання прозорі лише одноатомні гази і неполярні молекули (*Ne*, *He*, *H*). Крім цього ІЧС має ряд переваг перед спектроскопією у видимій і ультрафіолетовій областях, так як дозволяє простежити зміну всіх основних типів зв'язків в молекулах досліджуваних речовин. Інфрачервоний спектр дозволяє нам визначати структуру молекул, їх хімічний склад, моменти інерції молекул, величини сил, що діють між атомами в молекулі, відстань між молекулами, виявляти наявність сторонніх домішок (наприклад: аніонів електроліту). При використанні ІЧ-спектроскопії для визначення якісного та кількісного складу природних сумішей не відбувається руйнування речовин, що дозволяє застосовувати їх для наступних досліджень. Інфрачервоні спектри можуть бути отримані за допомогою спеціальних приладів - спектрофотометрів. Метод ІЧ-спектроскопії зазвичай не дуже чутливий до домішок, якщо вони не перевищують 1%. Це, звичайно, може бути як перевагою, так і недоліком, все залежить від точки зору і вирішуваної проблеми.

Позитивною особливістю методу інфрачервоної спектроскопії є те, що смуги поглинання одного і того ж виду коливань атомної групи різних речовин розташовуються в певному діапазоні ІЧ-спектра: наприклад, 3720-3550 cm^{-1} діапазон валентних коливань груп -OH; 3050-2850 cm^{-1} - груп -CH, -CH₂, -CH₃ органічних речовин. Число характеристичних смуг поглинання атомних груп, їх інтенсивність і положення максимумів, які спостерігаються на ІЧ-спектрах, дають уявлення про будову окремого з'єднання або про компонентний склад складних речовин. Інтенсивність смуг поглинання визначається величиною, що чисельно рівнює енергії, яку поглинають атомні або функціональні групи зразка при проходженні через них інфрачервоних променів. Важливим діагностичним показником смуг поглинання є величина пропускання. Даний показник і концентрація речовини в досліджуваному об'єкті пов'язані оберненопропорційною залежністю, що використовується для кількісних визначень вмісту окремих компонентів.

Спектральні прилади призначені для проведення досліджень випромінювання, що випускається різними речовинами або трансформованого в результаті взаємодії цього випромінювання з речовиною.

Яскравий пучок світла від джерела із суцільним спектром випромінювання пропускають через досліджувану речовину. При цьому частина світлової енергії пучка поглинається електронами, атомами, іонами або молекулами речовини; в результаті в суцільному спектрі відбудуться характерні зміни, пов'язані з лініями і смугами поглинання. Відповідно до положення, будови і інтенсивності ліній поглинання можна дізнатися про склад і будова речовини.

Принципова схема будь-якого спектрального приладу (рис. 1.2) складається з трьох основних частин: освітлювальної I, спектральної (оптичної) II, і приймально-реєструючої III.

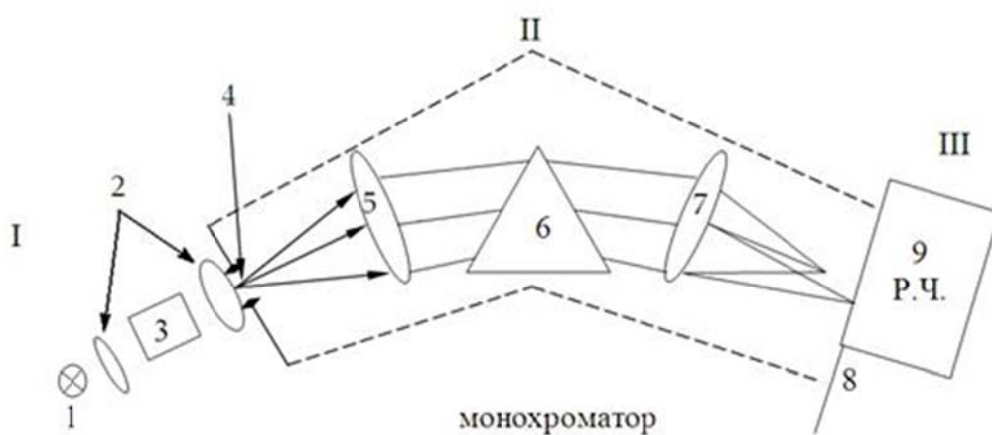


Рис. 1.2. Принципова схема спектрального приладу

В освітлювальну частину входять: джерело світла 1, конденсорні лінзи або дзеркала 2, що рівномірно освітлюють вхідну щілину приладу 4. У кюветі 3 встановлюється досліджуваний і еталонний зразок.

Спектральна частина (монохроматор) містить вхідний об'єктив 5 і диспергуючу систему 6, вихідний об'єктив 7. У фокальній площині 8 встановлюється пристрій, що реєструє 9.

Конструкція спектрального приладу визначається його оптичною схемою, методом реєстрації спектра і видом спектрального аналізу.

Спектр може реєструватися візуально, фотографічно і фотоелектрично.

У молекулярній спектроскопії використовуються два типи джерел випромінювання - теплові та газорозрядні. Теплові мають безперервний спектр, газонаповнені - лінійчатий. У видимій і близькій ІЧ-областях застосовуються газонаповнені лампи з вольфрамовою ниткою, в короткохвильовій і середній областях - штифт Нерста, сілітовий стрижень (глобар). Виготовляється він з карбіду кремнію, діаметр його дорівнює 4 - 6 мм; робоча напруга 35 - 50 В, сила струму 3 - 5 А, потужність випромінювання 150 - 250 Вт, температура 1200 °С. Форма кривої розподілу енергії сілітового стрижня близька до форми кривої випромінювання абсолютно чорного тіла.

Монохроматор - оптичний прилад, що дозволяє проводити вимірювання в широкій спектральній області і в дуже вузькому інтервалі довжин хвиль. Основним елементом монохроматора є диспергуюча система у вигляді призми або дифракційної ґратки. Фокусуючими елементами служать дзеркала, тому що неможливо виготовити лінзи, які були б прозорі в інфрачервоному діапазоні частот, що звично використовується.

Приймачі випромінювання поділяються на теплові та фотоелектричні. В ІЧ-областях спектра в якості приймача застосовуються фотоеlementи, фотопомножувачі, болометри. Принцип дії болометра полягає в зміні електричного опору термочутливого елемента при нагріванні. Інфрачервоне випромінювання, що потрапляє на болометр, викликає слабкий струм малої напруги, який посилюється за допомогою підсилювача змінного струму з подальшим записом спектральної кривої.

Реєстрація спектрів поглинання, зазвичай відбувається за допомогою самописця в координатах $k = f(\lambda)$ або $k = f(\nu)$. Спектрофотометри за способом запису поділяються на однопроменеві і двопроменеві. Сучасні двопроменеві спектрофотометри дозволяють автоматично зареєструвати інфрачервоні

спектри поглинання твердих, рідких речовин у відсотках пропускання в різному діапазоні частот. Так, наприклад, спектрофотометр ІЧС - 29 працює в інтервалі частот $4200 - 400 \text{ см}^{-1}$.

Градування зазвичай проводиться по еталонним спектрам (нормалям), хвильові числа, максимуми, смуги поглинання, яких точно відомі (наприклад, полістирол). Спектрофотометри - оптичні прилади, що дозволяють виміряти відношення інтенсивності двох світлових потоків в залежності від довжини хвилі. Для підвищення якості реєстрації спектра поглинання досліджуваних речовин бажано усунути сигнал фону - поглинання атмосферними газами, вікнами кювети, де знаходиться зразок та інше. З цією метою в спектрофотометрі використовується двопроменева схема (див. рис. 1.3), що дозволяє компенсувати фоновий сигнал.

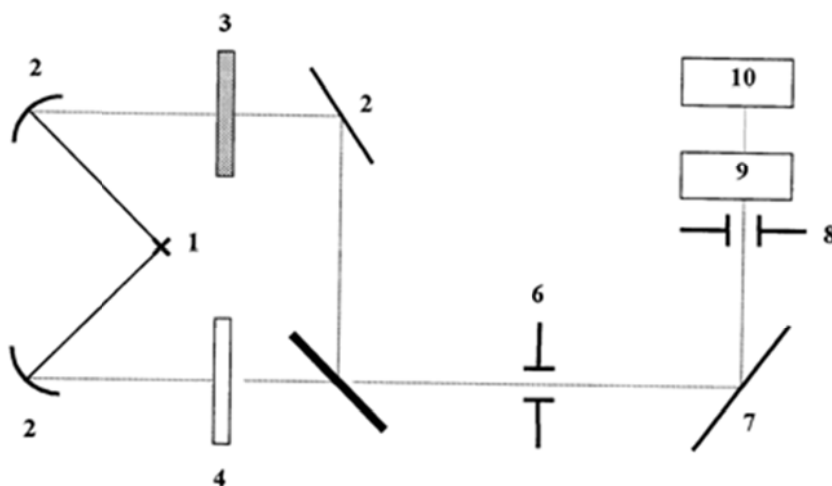


Рис. 1.3. Принципова схема двопроменевого спектрофотометра

ІЧ-випромінювання від джерела 1 ділиться на два пучка системою дзеркал 2. Робочий пучок проходить через кювету зі зразком 3, а пучок порівняння - через компенсатор фону 4. За допомогою діскомодулятора 5 пучки поперемінно направляються на входну щілину монохроматора 6 і через неї - на дифракційну ґратку 7, яка розкладає випромінювання в спектр і направляє його на вихідну щілину 8. Монохроматичне зображення щілини потрапляє на приймальний пристрій - вісмутовий болометр 9. За відсутності дослідного зразка інтенсивності робочого пучка і пучка порівняння однакові,

в приймальному пристрої сигнали цих пучків віднімаються; на виході сигнал відсутній. При поглинанні робочого пучка досліджуваним зразком на приймальний пристрій потрапляють промені різної інтенсивності, в результаті чого в приймальному пристрої виникає змінний сигнал. Після посилення і перетворення сигналу приводиться в рух перо самописця 10.

При повільному повороті решітки щілина 8 послідовно вирізає вузькі ділянки спектра, і на стрічці самописця викреслюється крива залежності пропускання від довжини хвилі.

Спектрофотометр SPECORD 75 IR (рис.1.4.) автоматично реєструє інфрачервоні спектри пропускання досліджуваних проб в діапазоні хвильових чисел $4000 \div 400 \text{ см}^{-1}$.



Рис. 1.4. Загальний вигляд спектрофотометра SPECORD 75 IR

У спектрофотометрі використовується двопроменева схема за принципом оптичного диференціювання. Принципова схема даного спектрофотометра приведена на рис. 1.5.

Вихідні з джерела випромінювання промені, які направляються циліндричними дзеркалами 2,3,4,5 у вигляді двох взаємно паралельних пучків в отвори діафрагми коригування 6 і виміральної діафрагми 7 перед самими вхідними віконцями кюветного відсіку, дають у вихідних віконць цього відсіку два ідентичних зображення випромінюваної площини.

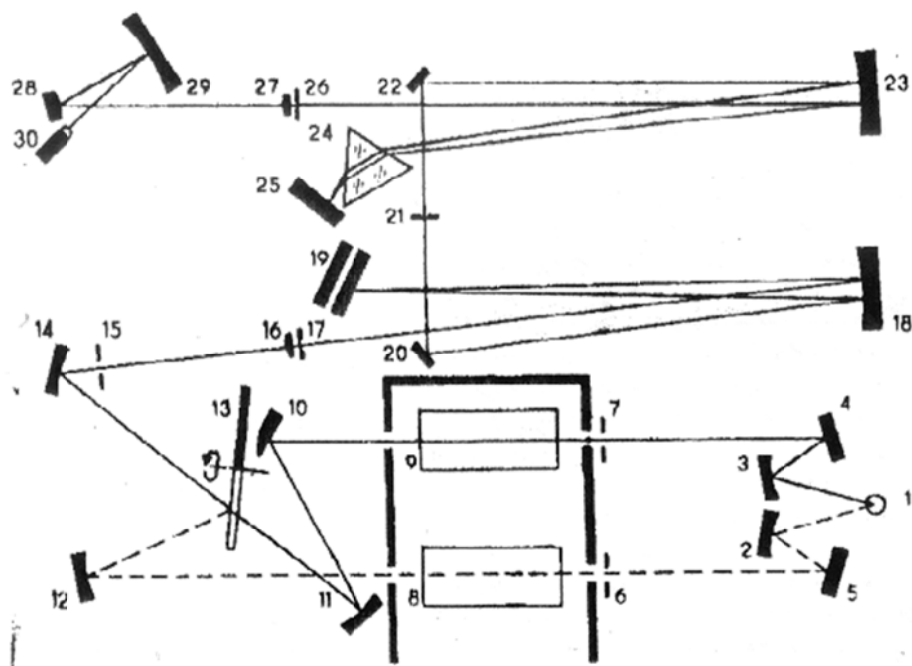


Рис. 1.5. Схема спектрофотометра SPECORD 75IR

Дзеркала 10,11,12 направляють ці зображення на дзеркальний модулятор 13, що являє собою плоске напівкругле дзеркало, що обертається навколо перпендикулярної до площини відображення вісі зі швидкістю 750 об/хв. Складний монохроматор виділяє з суцільного спектра, що виходить з джерела випромінювання монохроматичний компонент, що цікавить в даний момент. Увігнуте дзеркало 18 направляє промені, що проходять через апертурну діафрагму 15, бромисто-калієву лінзу 16 і вхідну щілину 17 у вигляді паралельного пучка на дифракційну решітку 19, що знаходиться в робочому положенні. В діапазоні хвильових чисел $4000 - 1200 \text{ см}^{-1}$ працює решітка з 162 штрихами на 1 мм, а в діапазоні $1200-400 \text{ см}^{-1}$ з 54 штриха на 1 мм.

Промені, що пройшли через проміжну щілину 21 в призмову частину монохроматора направляються відхиляючим дзеркалом 22 на увігнуте 23. Далі промені у вигляді паралельного пучка пронизують двічі бромисто-калієву призму 24. У площині вихідний щілини утворюється зображення вхідної.

Приймальний пристрій у вигляді вакуумного термоелемента перетворює виділений монохроматором компонент модульованого випромінювання в електричний сигнал. Після посилення і перетворення сигнал приводить в рух перо самописця і на стрічці самописця викреслюється крива залежності пропускання (T) від довжини хвилі (λ):

$$T = \frac{I}{I_0} = \beta(\lambda) \cdot e^{-k(\lambda)dS}$$

де I_0 і I - відповідно інтенсивності випромінювання до і після проходження пучка через шар проби товщиною d ;

$k(\lambda)$ - коефіцієнт поглинання для даної довжини хвилі;

$\beta(\lambda)$ - коефіцієнт, що враховує втрати на відбивання;

S - коефіцієнт, що враховує ступінь поляризації променя.

Величина оптичної щільності (D), яка лінійно залежить від товщини поглинаючого шару, коефіцієнту поглинання і концентрації речовини в пробі.

$$D = \ln \frac{I_0}{I} = \ln \frac{1}{T}$$

Сучасні методи препарування дозволяють приготувати зразки твердих, рідких, газоподібних речовин, що забезпечують отримання цілком надійних, з високою точністю відтворюваних спектрів. При записі спектрів твердих речовин оптимальною є товщина шару зразка в межах від десятих долей міліметра до декількох мікрон. Так як суцільні шари для мінералів такої товщини отримати дуже складно (виняток становить слюда і слюдopodobні мінерали), то вдаються до універсальних методів пресування тонкого порошку проби з будь-якою речовиною, прозорою в потрібній області спектра. При приготуванні порошкових проб необхідно, щоб частинки проби були співрозмірні з довжиною хвилі падаючого випромінювання, інакше можливе сильне розсіювання інфрачервоного випромінювання частинками порошку. Такий препарат можна отримати шляхом випарювання на спеціальній підкладці; можливе застосування суспензії у вазеліновій олії.

Зразки у вигляді масел стискають між стекльцями з KBr, рідини стискають в спеціальних стаканчиках. Для легколетких рідин використовують герметично закриті кювети. Газоподібні проби аналізують, заповнюючи ними газову кювету.

Додаткові пристосування: в ІЧ-спектроскопії в залежності від поставлених завдань і об'єктів дослідження застосовується безліч додаткових, різноманітних пристроїв і пристосувань. Для вивчення температурної залежності спектрів різних агрегатних станів речовини і поліморфізму використовуються печі різних конструкцій і термостатуючих систем. Високотемпературні дослідження ІЧ-спектрів вимагають досить складних конструкцій печей, ізоляції від спектрофотометра, щоб уникнути його нагріву.

Для проведення поляризованих вимірювань в ІЧ-спектроскопії при дослідженні орієнтованих зразків використовують поляризатори ІЧ-випромінювання.

Об'єктом аналізу по ІЧ-спектрами може бути органічне і неорганічне речовина в твердому, рідкому і газоподібному стані. Для запису ІЧ спектру проби необхідно.

Хід роботи

1) Візьміть аркуш діаграмного паперу

Проведіть розмітку вісі абсцис (реєстрація спектрів пропускання буде відбуватися в діапазоні хвильових чисел $4000 - 400 \text{ см}^{-1}$). Вкажіть дату і речовину, що досліджуєте. Вкажіть діапазон хвильових чисел, в якому здійснюєте реєстрацію спектрів пропускання. Вкажіть масштаб абсцис і час запису спектра (масштаб абсцис $7,5 \text{ мм} / 100 \text{ см}^{-1}$, час запису спектра 4,4 хв.).

2) На каретці абсцис самописця закріпіть аркуш паперу

3) Виберіть ширину щілин монохроматора.

4) Виберіть коефіцієнт і режим посилення сигналів. Регулятор посилення дозволяє оптимально узгодити чутливість спостерігаючої системи

регулювання в залежності від вибору ширини щілин монохроматора і від поглинаючих властивостей даної еталонної проби енергією випромінювання.

5) Виберіть постійну часу відхилення пера самописця (1, 3, 10, 30 сек), протягом яких пов'язане з вимірювальною діафрагмою перо самописця відхиляється, після миттєвої зміни коефіцієнта пропускання дослідної проби від 0 до 100%, від ординати 0% до ординати понад 95%. Час відхилення визначає максимально допустиму швидкість розгортання спектра, щоб уникнути помилок відставання пера самописця.

6) Здійсніть вибір початку спектра, для цього:

7) Відкрийте кюветний відсік. Вставте дослідний зразок в передній утримувач.

8) Увімкніть прилад та зніміть спектр. Вимкніть прилад після закінчення процесу реєстрації спектра (на лімбі буде досягнуто значення хвильового числа 400 см^{-1}).

Контрольні завдання

1. Вивчити будову і принцип дії ІЧ-спектрофотометра SPECORD 75 IR.
2. Освоїти порядок роботи на SPECORD 75 IR при знятті спектру.
3. Приготувати зразки для аналізу.
4. Зняти ІЧ-спектр дослідних зразків.
5. Використовуючи отримані спектри і табличні дані, ідентифікувати наявні в спектрі смуги поглинання.
6. 4. Сформулювати висновки.

Контрольні запитання

1. Як отримують інфрачервоні спектри поглинання?
2. Що використовують в якості джерела і приймального пристрою ІЧ-випромінювання в спектрофотометре?
3. Від яких величин залежить оптична щільність D ?
4. Який принцип дії інфрачервоного спектрофотометра?
5. Які методи приготування зразків для ІЧ-аналізу використовують?
6. Як проводиться реєстрація спектрів поглинання?

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 2

ЕЛЕКТРОННА ТА ОПТИЧНА МІКРОСКОПІЯ

Мета роботи: набути навичок у приготуванні зразків для мікроскопічного дослідження, ознайомитися з конструкцією електронного та оптичного мікроскопів, навчитися аналізувати результати дослідження.

Прилади та матеріали: електронний мікроскоп TESLA-1876, оптичний мікроскоп БМ-2, предметні та покривні скельця, ПК, скальпель, реактиви для приготування осажденої крейди; зображення, одержані в ході електронної мікроскопії.

Теоретичні відомості

Основою методу оптичної та електронної мікроскопії є реєстрація електромагнітного сигналу, який відбивається або проходить крізь зразок. Відповідно до цього, мікроскопія (як електронна так і оптична) поділяється на два класи: мікроскопію падаючого (та відбитого) світла та мікроскопію просвічування.

Ефект відбивання світла при контакті його з поверхнею речовини спостерігається в тому випадку коли розмір структурних елементів поверхні дорівнює або більше довжини хвилі електромагнітного випромінювання, яке має бути відбитим. В протилежному випадку спостерігаються явища дифракції та інтерференції, які ускладнюють задачу одержання безпосереднього зображення зразка. Виходячи з цього, теоретичним граничним розміром для оптичної мікроскопії є близько 0,20 мкм ($2 \cdot 10^{-7}$ м), для електронної – до 0,4 нм ($4 \cdot 10^{-10}$ м); для порівняння, мінімальний оптично видимий об'єкт для людського ока має розмір 176 мкм ($1,76 \cdot 10^{-4}$ м).

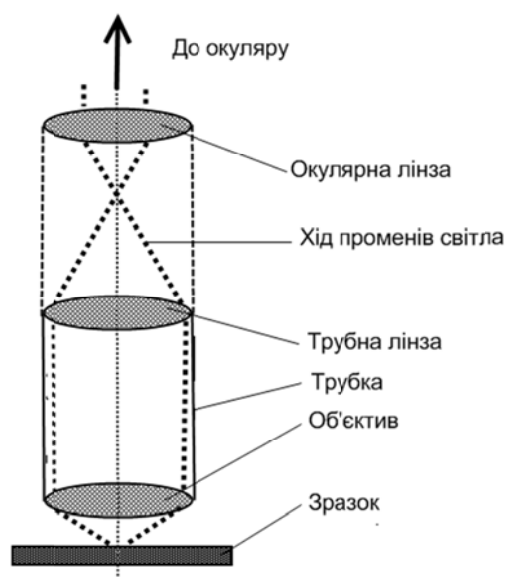


Рис. 2.1. Принципова схема оптичного мікроскопу

Схема оптичного мікроскопу (рис. 2.1) наведена у спрощеному вигляді. Елементи, які показані

окремими лінзами мають більш складний характер (системи лінз). При дослідженні матеріалу методом оптичної мікроскопії джерелом світла виступають освітлювальні лампи з регульованим ступенем яркості. Від яркості освітлення та від ширини світлового променя, який потрапляє на зразок, залежить контрастність зображення, а отже і роздільна здатність мікроскопу в цілому.

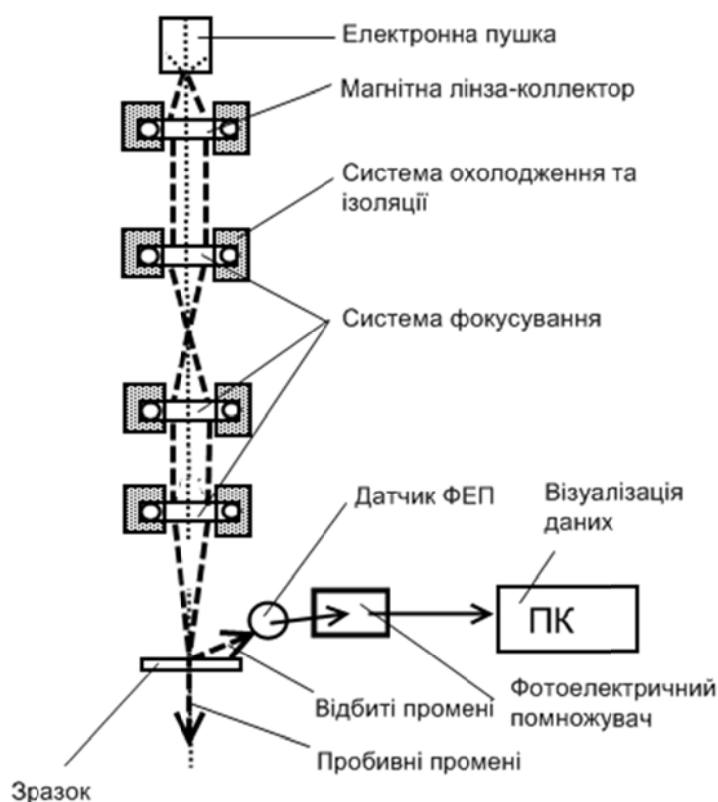


Рис.2.3. Схема електронного мікроскопу

Конструкція електронного мікроскопу (рис. 2.3) відрізняється від конструкції оптичного тим що джерелом променів виступає електронна променева трубка (схожа на трубку звичайних телевізійних кінескопів). Електронні промені у вакуумі прискорюються високою напругою між анодом та катодом (30 – 100 кВ), заломлюються через магнітні лінзи та потрапляють на поверхню зразка. При цьому частина електронів проходить крізь зразок (максимальна неекрануюча товщина зразка 100 мкм), частина відбивається, частина поглинається речовиною зі збудженням вторинного рентгенівського випромінювання. Реєструючи електронний потік першого типу одержують зображення зразку на просвічування (TEM), другого – скануюче зображення поверхні (SEM), третього – дифракційну картину зразка, яка допомагає встановити кристалічний та хімічний склад матеріалу.

Ступінь збільшення та якість знімків, які одержані методами мікроскопії залежить як від досконалості оптичної системи, так і від способу приготування зразків.

Для пробивної мікроскопії важливою є товщина зразка. У випадку слабопоглинаючих (прозорих) речовин вона може становити до 10 мкм, для зразків зі вмістом важких елементів (залізо, плумбум, срібло), ця товщина не повинна перевищувати 10 – 20 нм. Для одержання тонких зрізів використовують прилади мікротоми. Мікротоми являють собою закріплені на вібраційно захищеній основі леза, які рухаються за допомогою диференційних гвинтів, точність позиціонування – до 0,5 мкм.

Для мікроскопії падаючого світла (в тому числі і SEM) важливим є рівність рель'єфу поверхні зразка та розмір структурних елементів. Наприклад, при наявності на поверхні мікронерівностей, розмір яких є близьким до довжини хвилі світла буде спостерігатися локальна дифракційна картина, при наявності великої кількості нерівностей в межах розмірів 0,2 - 0,6 мкм – зображення буде розмитим та нечітким. Для збільшення чіткості зображення та зменшення впливу розсіяного на частково прозорих елементах матеріалу світла на загальне зображення використовують вакуумне металічне

напилення (товщина металічної плівки до 20 нм, матеріали *Ni*, *Co*, *Fe*, *C*) та метод зняття реплік. Останній полягає в одержанні злипків (відтисків) зі зразку в колоїдних системах типу желатини, які додатково отверджуються, запилуються та в такому вигляді аналізуються.

Хід роботи

З наданого зразку осажденої крейди, відбираються проби по 5-10 г. Проби повністю розчиняють азотною кислотою та відстоюють для декантації. Після декантації одержаний розчин нейтралізують до рН на рівні 4,0 – 5,0 гідрокарбонатом натрію.

Одержаний розчин підігрівають до температури 18, 40, 60 та 80 °С, після чого продовжують нейтралізацію гідрокарбонатом. Маса гідрокарбонату – в 2 рази більша за масу вихідної наважки карбонату кальцію.

Одержану суспензію декантують та промивають водою для видалення зайвого нітрату натрію.

Відбирають проби суспензії та вміщують їх на предметний столик оптичного мікроскопу: невелику кількість матеріалу наносять на предметне скло та закривають його покрівним.

Фокусують мікроскоп та фіксують розміри та форму кристалів.

Будують графічну залежність між середнім розміром кристалів та температурою синтезу.

* градування мікроскопу здійснюють за об'єктом відомого розміру (напр, діаметром голки інсулінового шприця). Для цього, фокусують мікроскоп на цьому об'єкті, вимірюють його діаметр у пікселях, розраховують відношення пікс/мкм.

Контрольні завдання

1. Підготувати дослідні суспензії.
2. Отримати знімок дослідного зразку.

3. Визначити розмір кристалів та побудувати графік залежності між середнім розміром кристалів та температурою синтезу.
4. Сформулювати висновки.

Контрольні запитання

1. Назвіть основні відмінності в роботі електронного та оптичного мікроскопу?
2. Чому метали є непрозорими для променів світла у порівнянні з оксидами (кварцем, оксидом алюмінію)?
3. Опишіть коротко принцип роботи магнітної лінзи?
4. Навіщо в електронному мікроскопі передбачена система охолодження?
5. Уявіть що ви сконструювали інфрачервоний мікроскоп і використовуєте його для дослідження прозорої для видимого світла шліфованої поверхні з розміром структурних елементів 0,5 – 0,7 мкм. Чи зможете ви побачити їх зображення (після зчитування на ІЧ-датчику)? Чому?

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 3

СПЕКТРОСКОПІЯ ЯДЕРНОГО МАГНІТНОГО РЕЗОНАНСУ

Мета роботи: ознайомитися з принципом аналізу ямр-спектрів органічних речовин.

Прилади та матеріали: зразки ЯМР спектрів органічних речовин.

Теоретичні відомості

Методи ядерного магнітного резонансу (ЯМР) в даний час знаходять широке застосування для вирішення різноманітних завдань. Основних напрямів застосування цього методу в полімерній хімії два:

- детальне вивчення мікроструктури полімерних ланцюгів за допомогою апаратури з високою роздільною здатністю;
- дослідження молекулярних рухів в полімерах і різних хімічних процесів в полімерних системах з використанням імпульсної методики ЯМР.

ЯМР високої здатності дуже чутливий до природи хімічних зв'язків і будови окремих груп атомів і тому досить надійний при аналізі конфігураційних послідовностей ланок в макромолекулах. Порівняння площ сигналів окремих груп дозволяє визначити відносний вміст послідовностей, наприклад тріад і тетрад в сополімері, що особливо важливо, зокрема, при розгляді моделі зростання ланцюга.

Імпульсна методика ЯМР застосовується для вимірювання часу релаксації в досліджуваних об'єктах, які в значній мірі визначаються інтенсивністю і характером молекулярних рухів. У багатьох полімерних системах, що містять кристалічні і аморфні області, пластифікатори, розчинники, олігомери, або в частково заполімеризованих зразках такі відмінності в русі молекул обумовлюють наявність двох або трьох часів релаксації. Це дає можливість поділу сигналів, що спостерігаються на кілька компонент і дозволяє визначати ступінь кристалічності або набухання полімерів, глибину перетворення в реакціях полімеризації та інше.

Метод ЯМР вигідно відрізняється від інших фізичних і хімічних методів відсутністю руйнування полімерних зразків при дослідженні, не вимагає тривалих вимірювань і обробки результатів. При дослідженні процесів полімеризації в блоці метод дозволяє отримати інформацію про кінетику реакцій утворення полімерів на основі найрізноманітніших сполук, а також складних композицій, що містять наповнювачі, пластифікатори та інші добавки.

Кращі ЯМР-спектрометри, що поєднують апаратуру високої роздільної здатності та релаксометри, випускають фірми «Bruker» (ФРН), «Varian» (США) і «Тесла» (Чехословаччина), наприклад VS-567.

Основою методу ЯМР-аналізу органічних речовин є резонансне підвищення ступеня поглинення електромагнітного випромінювання ядрами таких елементів як водень H^1 , вуглець C^{13} , фтор F^{19} та фосфор P^{31} .

Виникнення явища резонансу досягається за рахунок прикладення магнітного поля від двох джерел: потужного постійного магніту для орієнтації ядер, що викликає виникнення спрямованого магнітного фону та електромагніту, який забезпечує наявність осцилюючого з заданою частотою (частота зазвичай обирається згідно з резонансною частотою того роду атомів, які досліджуються) магнітного поля, вектор напруженості якого є перпендикулярним до вектору напруженості поля постійного магніту.

Основна цінність даного методу для органічної хімії та хімії полімерів полягає в тому, що спектрограми (відклики) атомів варіюються в залежності від їх оточення. Це явище зумовлено екрануванням магнітного моменту від ядра електронною оболонкою і називається „хімічним зсувом”.

Значення хімічного зсуву є характерним для кожного окремого стану (характера оточення) атому елементу-маркера, наприклад, для ЯМР ^{13}C акрилової кислоти (рис. 3.1) спостерігаються три характерних піки: 171,95 м.д. для вуглеця карбоксильної групи, 133,15 м.д. для CH_2 – групи та 128,14 м.д. для CH – групи. У випадку більш високомолекулярної ненасиченої кислоти (наприклад, олеїнової: див. рис. 3.2) відбувається невеликий зсув координат карбоксильного вуглецю (в бік більших частот) за рахунок впливу алкільного радикалу.

Спектрограми ЯМР дослідження являють собою графічні залежності інтенсивності резонансного поглинання від частоти хімічного зсуву. Оскільки зміна частоти внаслідок хімічного зсуву є набагато меншою ніж власне резонансна частота атомів (приблизно в 10^6 разів), її виражають в мільйонних долях (м.д. або ppm). За умовний „нуль” приймають значення

резонансної частоти атомів, які знаходяться у врівноваженому (однаковому) стані – зазвичай це симетричні сполуки, які в нормальних умовах (умовах дослідження) знаходяться в рідкому стані або можуть бути легко переведені в розчин. На даний час в якості загального еталону прийнято використовувати тетраметилсилан $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$, вуглець та водень в якому знаходяться у врівноваженому стані.

Найбільш корисну інформацію для визначення структури хімічних груп речовини дозволяє отримати так звана спін-спінова взаємодія, яка може бути визначена при появі мультиплетних піків на спектрі, наприклад, ^1H - спектрі акрилової кислоти (рис. 3.3). Інтенсивність компонентів мультиплету підпорядковується біномальному (трикутник Паскаля) закону розподілу (див. Табл. 3.1).

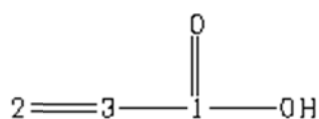
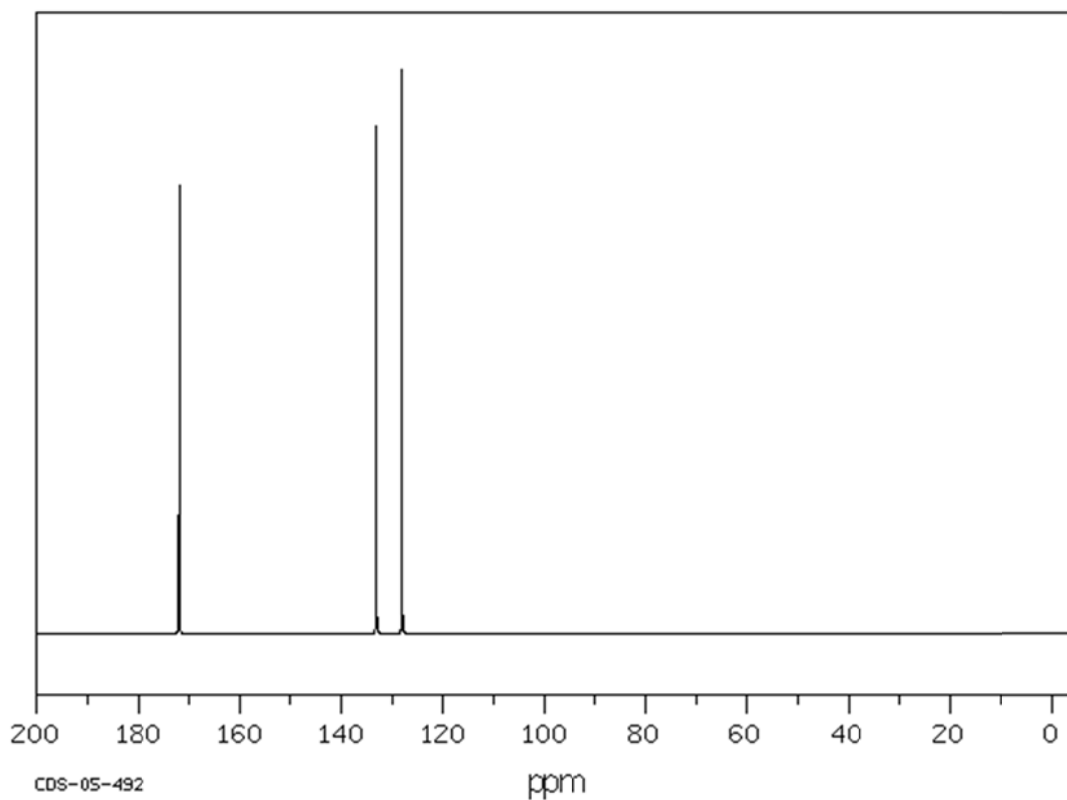
Таблиця 3.1 - Розподіл інтенсивності сигналів мультиплетів

Назва	Інтенсивність
Синглет	1
Дублет	1:1
Триплет	1:2:1
Квартет	1:3:3:1
Квінтет	1:4:6:4:1
Секстет	1:5:10:10:5:1
Септет	1:6:15:20:15:6:1

Виникнення спін-спінової взаємодії відбувається лише у випадку взаємодії нееквівалентних ядер, у випадку еквівалентності він дорівнює нулю.

Ідентифікація спін-спінової картини є виправданою у випадку аналізу простих сполук і перетворюється на складну задачу при переході до конденсованих ароматичних сполук – основними проблемами є те, що інтенсивності відкликів, наприклад, в секстеттах є досить низькою та не вирізняється на рівні шумів. Окрім того, відбувається накладання

спектральних картин атомів у енергетично різних станах та, як наслідок – відсутність можливості їх розрізнення.



ppm	Int.	Assign.
171.95	792	1
133.15	899	2
128.14	1000	3

Рис 3.1. ЯМР спектрограма акрилової кислоти (вуглецева)

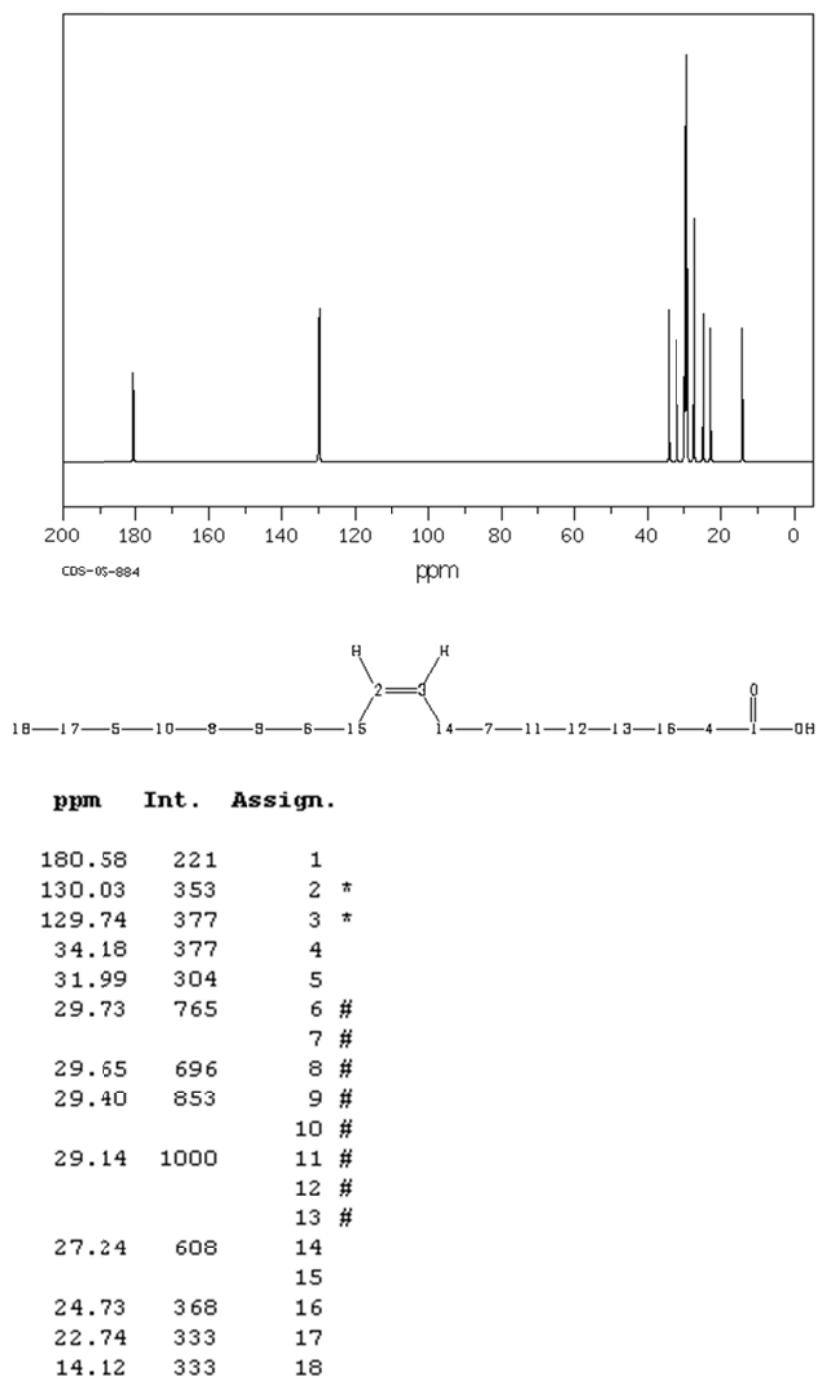


Рис. 3.2. ^{13}C ЯМР спектрограма олеїнової кислоти

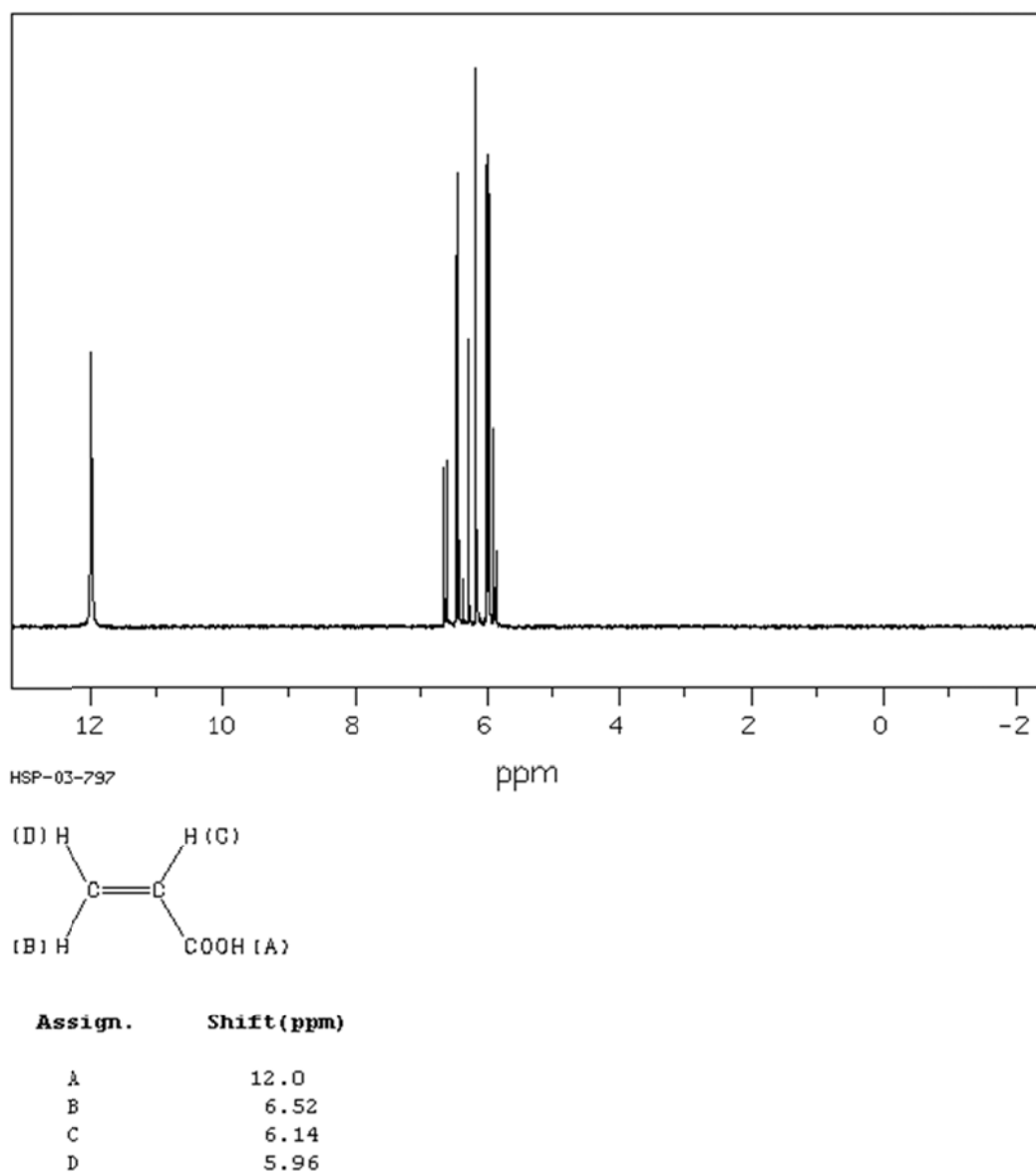


Рис. 3.3. ^1H ЯМР спектрограма акрилової кислоти

Хід роботи

1. Студенти одержують у викладача ЯМР-спектрограми низькомолекулярних органічних сполук – мономерів.
2. На кожній спектрограмі визначаються координати характерних резонансних піків та встановлюється їх характер: одинарні або мультиплетні. У випадку знаходження мультиплетів встановлюється основний пік та відповідні мінорні піки. Для кожного піку знаходять значення хімічного зсуву (координата по вісі абсцисс).

3. Хімічний зсув координат основних піків співставляється з табличним значенням (див. [2] або [3]).

4. На основі співпадань з табличними даними знаходиться найбільш вірогідний хімічний склад низькомолекулярного мономеру.

Контрольні завдання

1. Одержати у викладача зразки ЯМР-спектрограм органічних сполук.
2. Визначити координати піків у ppm.
3. Порівняти одержані координати з довідниковими.
4. Ідентифікувати сполуку.
5. Сформулювати висновки.

Контрольні запитання

1. Назвіть основний принцип ЯМР – аналізу.
2. Що таке хімічний зсув?
3. Які одиниці використовують для характеристики хімічного зсуву?
4. Чому на рисунку 3.1 спектральні піки є добре розрізняваними, а на рисунку 3.3 – ні?
5. Яким чином пов'язана інтенсивність спектрального піку та кількість еквівалентних атомів?
6. Переваги і недоліки ЯМР спектроскопії перед іншими фізико-хімічними методами?
7. Які основні напрямки ЯМР-спектроскопії в полімерній хімії?

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА 4

ВИЗНАЧЕННЯ ПИТОМОЇ ПОВЕРХНІ ДИСПЕРСНИХ МАТЕРІАЛІВ

Мета роботи: навчитися визначати загальну питому поверхню дисперсних порошкових матеріалів.

Прилади та матеріали: ваги аналітичні з точністю до 0,0001 г, поверхнемір типу Т-3, секундомір, скляна чашка, термометр кімнатний, психрометр, сипкий дисперсний матеріал з групи наповнювачів або пігментів.

Теоретичні відомості

Композиційні матеріали являють собою дисперсні системи, в яких в ролі дисперсійного середовища виступає в'язучий матеріал (наприклад, полімер) а в ролі дисперсної фази – мінеральні наповнювачі та пігменти. Механічні властивості, технологічність та стійкість до дії факторів зовнішнього середовища визначаються природою цих двох складників. Дана робота присвячена визначенню питомої поверхні дисперсних порошоків. Значення питомої поверхні впливає на контакт часток дисперсної фази з матрицею і, таким чином, визначає властивості всього композиту. Так, наприклад, відомо що при додаванні до полімерів порошкових наповнювачів можна регульовано змінювати еластичність, міцність та проникність композиту, причому ця дія наповнювачів підсилюється при зменшенні середнього розміру їх часток, тобто при збільшенні значення питомої поверхні.

Під питоною поверхнею матеріалу розуміють загальну поверхню їх часток в одиниці маси або об'єму і виражають в м²/г. Для сферичної частки діаметром d поверхня розраховується за формулою:

$$S = \pi d^2$$

Тоді питома поверхня дисперсного матеріалу з монофракційними частками такого діаметру буде визначатися за формулою:

$$S_{nnu} = \frac{N\pi d^2}{m} \quad (1)$$

де N – кількість часток в m (г) матеріалу

В свою чергу N дорівнює (3):

$$N = \frac{m}{m_0} = \frac{m}{\frac{1}{6}\pi d^3 * \rho} \quad (2)$$

де m_0 – маса однієї частки матеріалу (г), ρ – густина матеріалу (г/см³).

Таким чином, комбінуючи рівняння (1) та (2) отримуємо:

$$S_{nnu} = \frac{\frac{m}{\frac{1}{6}\pi d^3 * \rho} \pi d^2}{m} = \frac{\pi d^2}{\frac{1}{6}\pi d^3 * \rho} = \frac{6}{d \cdot \rho} \quad (3)$$

Це рівняння використовують на практиці для визначення середнього діаметру часток дисперсного матеріалу при умові що його частки мають сферичну форму. Воно також добре ілюструє взаємозв'язок між питомою масовою поверхнею наповнювача та середнім діаметром частки.

В Таблиці 4.1 наведені орієнтовні значення питомих масових поверхонь найбільш часто вживаних пігментів та наповнювачів. На практиці вони можуть варіюватися в залежності від середнього розміру часток а також загального розподілу часток за розмірами.

Таблиця 4.1 - Питома поверхня матеріалів

Матеріал	Густина, г/см ³	Форма часток	Питома поверхня, м ² /г
Крейда	2,67	сферична	2-4
Тальк	2,91	лускунчаста	0,25-1
Вуглець технічний	1,82	сферична (агрегати)	5-20
Каолін	2,43	лускунчаста	2-8

Хід роботи

В приміщенні де проводиться дослідження вимірюють температуру та вологість повітря, результати дослідження заносять в протокол роботи. Перед дослідженням матеріал просіюють крізь сито. Розмір отворів підбирають таким чином щоб матеріал проходив крізь сито без залишку. Висушують матеріал в сушильній шафі при температурі 100 .. 105 °С.

Поверхнемір готують до випробування збираючи гільзу наступним чином: знімають металеву кришку, вміщують диск з отворами всередину гільзи, на диск вкладають фільтрувальний папір.

Потім на папір насипають матеріал таким чином щоб він заповнював гільзу до мітки та притрамбовують кришкою. Кількість матеріалу збільшують до тих пір поки кришка вільно стає на своє місце.

Вимірюють пористість матеріалу в гільзі. Для цього його виймають без залишку та зважують на аналітичних терезах. Одержують масу m , яку фіксують. Після цього розраховують пористість матеріалу в гільзі за формулою:

$$\Pi = \frac{\rho_m - \frac{m}{V_2}}{\rho_m}$$

де V – об'єм гільзи, см^3 ; ρ_m – густина матеріалу (г/см^3)

Для визначення питомої поверхні матеріал завантажують до гільзи знову, закривають кришкою і включають рідинний вакуумний насос. Після відкриття повітряного клапана слідкують за зміною рівня підфарбованої рідини в капілярі. За допомогою секундоміру визначають час проходження рідини від мітки до мітки (тобто 1-2, 2-3 та 1-3). Занотовують значення коефіцієнтів, що відповідають кожній мітці. Дослідження проводять 3 рази, після чого визначають середній час для кожного інтервалу.

Величину питомої поверхні розраховують за допомогою формулою:

$$S_{npi} = \frac{K}{\rho_m} \cdot \sqrt{\frac{\Pi^3}{(1-\Pi)^2}} \cdot \sqrt{\frac{1}{\eta}} \cdot \sqrt{\tau}$$

де K – коефіцієнт інтервалу, η – густина повітря (пз) (Табл. 4.2), τ – час проходження рідини в інтервалі, сек.

Таблиця 4.2 - Коефіцієнт густини повітря $\sqrt{\frac{1}{\eta}}$ в залежності від температури

Температура, °C	0	2	4	6	8	0	2	4	6	8
Коефіцієнт $\sqrt{\frac{1}{\eta}}$	5,41	5,21	5,00	4,79	4,58	4,37	4,16	3,96	3,78	3,58

Для зручності, розрахункові параметри заносять до Таблиці 4.3.

Таблиця 4.3 - Результати досліджень

№п/п	матеріал	ρ_m (г/см ³)	Π	K	$\sqrt{\frac{1}{\eta}}$	τ , сек	S_{npi} , см ² /Г

За формулою (3) розраховують середній діаметр частинки матеріалу користуючись експериментальними даними визначення питомої поверхні.

Контрольні завдання

1. Визначити середнє значення питомої поверхні сипучого матеріалу.
2. Визначити значення середнього діаметру часток.
3. Сформулювати висновки як результат виконання роботи зі встановлення питомої масової поверхні матеріалу.

Контрольні запитання

1. Наведіть означення питомої поверхні матеріалів.
2. Як питома поверхня пов'язана з середнім значенням діаметру часток дисперсного матеріалу?
3. Опишіть конструкцію поверхнеміра Т-3.
4. Як на вашу думку вплине заміна сферичних часток на лускунчасті на залежність (3)?
5. Як визначається пористість матеріалу? Яка її розмірність?

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА № 5

ВИЗНАЧЕННЯ СКЛАДУ ПОЛІКРИСТАЛІЧНИХ МАТЕРІАЛІВ МЕТОДОМ РЕНТГЕНОФАЗОВОГО АНАЛІЗУ

Мета роботи: ознайомитися з основами якісного і кількісного фазового рентгенівського аналізу і навчитися визначати фазовий склад однофазних і багатофазних матеріалів.

Прилади й матеріали: рентгенівський апарат ДРОН-3М; однофазний і багатофазних зразки, неопромінені і опромінені потужним іонним пучком.

Теоретичні відомості

В даний час існує велика кількість методів фазового аналізу: хімічні, термічні, дифракційні і інші. За широтою застосування перше місце займає рентгенографічний метод фазового аналізу (РФА). Широке застосування цього методу пояснюється досить добре розробленою теорією, що володіє рядом практичних переваг, таких як:

- простота приготування зразків,
- простота і висока швидкість одержання якісних результатів,
- збереження зразків без зміни після експерименту,

- можливість використання полікристалічного матеріалу,
- можливість масових вимірювань,
- можливість дослідження поліморфних модифікацій,
- можливість дослідження фазового складу безпосередньо в конкретних умовах (температура, тиск, газове середовище),
- можливість отримання з експериментальної дифрактограми, поряд з даними про фазовий склад, даних про структурні характеристики окремих фаз.

Останнє має особливе значення в підвищенні ролі рентгенівського методу, так як дозволяє отримувати різнобічну інформацію з однієї дифракційної картини, завдяки розробці не лише одного методу РФА, а цілого ряду методів, що представляють собою рентгенографію порошкових матеріалів, яка широко використовується в різних галузях матеріалознавства. Інші дифракційні методи (електронографія, нейтронографія) в силу своєї специфіки не можуть бути масовими, а лише доповнюють дані РФА і більше використовуються як структурні методи.

Фазою називають однорідні (гомогенні) складові частини системи, що мають однаковий склад, кристалічну будову і властивості, один і той же агрегатний стан і відокремлені від інших складових частин поверхнею розділу. Фізичні властивості твердих тіл залежать певною мірою від їх фазового складу, тому важливим завданням фізичного матеріалознавства є встановлення фазового складу кристалічної речовини, який часто визначають за допомогою рентгенографічного фазового аналізу. Фазовим аналізом називається встановлення наявності фаз в досліджуваному зразку, їх ідентифікація (якісний аналіз) та визначення відносного вмісту фаз (кількісний аналіз). Кожна кристалічна речовина характеризується атомним складом, кристалічною решіткою і розташуванням атомів в елементарній комірці і тому дає специфічну рентгенівську дифракційну картину. Таким чином, одержувана в експерименті рентгенівська дифракційна картина

багатофазного полікристалічного зразка є сума рентгенограм всіх фаз, що знаходяться в зразку. Дифракційною характеристикою речовини служить спектр значень міжплощинних відстаней (d) і відносних інтенсивностей (I) відображень від цих площин, отриманої на монохроматичному випромінюванні.

Методи фазового аналізу

Фазовий рентгеноструктурний аналіз заснований на тому, що кожна фаза має свою специфічну кристалічну решітку з певними параметрами і їй відповідає на рентгенограмі своя система ліній. Тому в загальному випадку при зйомці речовини, що представляє собою суміш декількох фаз, виходить рентгенограма, на якій присутні лінії всіх фаз, що входять до складу зразка. Проводячи розрахунок і індиціювання ліній рентгенограми, можна отримати точні дані про якісний склад досліджуваної речовини. Використовуючи спеціальні методи фазового аналізу можна визначити не лише якісний, але і кількісний фазовий склад. Інтенсивність ліній різних фаз на рентгенограмі залежить від багатьох факторів, в тому числі і від кількості тієї чи іншої фази. Зі збільшенням вмісту фази в суміші інтенсивність ліній, що їй належать зростає. Однак достовірно оцінити наявності тієї чи іншої фази в суміші можливо лише при деяких мінімальних її кількостях. Зменшення кількості окремої фази може привести до практично повного зникнення її ліній на рентгенограмі. Під чутливістю методу фазового аналізу розуміють мінімальну кількість фази в суміші, яка була б достатня для надійного її визначення по числу ліній на рентгенограмі. Чутливість методів фазового аналізу залежить від багатьох факторів: відбивної здатності атомних площин (точніше, розсіюючої здатності атомів, складових площини решітки); співвідношення коефіцієнтів поглинання всієї суміші і окремо фази, яка досліджується; частки некогерентного розсіювання (фону) на рентгенограмі; величини спотворень решітки дослідної фази; величини кристалів. Чим вище відбивна здатність атомних площин дослідної фази і чим слабкіший фон на

рентгенограмі, тим вище чутливість методу. Чутливість нижче, чим менше коефіцієнт поглинання дослідної фази і при наявності в досліджуваному об'єкті залишкових мікронапруг, а також у випадку малих розмірів кристалітів (менш 10-6 см).

Якісний фазовий аналіз

Кожна фаза має свою кристалічну решітку і характеризується тільки її властивим набором міжплощинних відстаней d , які визначаються за формулою:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \Theta$$

де n - порядок відображення (в нашому випадку він дорівнює 1), λ - довжина хвилі (1,5417737 нм), θ - кут на дифрактограмі (в градусах).

Для вирішення питання про те, яка фаза присутня в пробі, немає необхідності у визначенні її кристалічної структури, а досить, розрахувавши рентгенограму або дифрактограму, зняту за методом порошку, порівняти отриманий ряд міжплощинних відстаней з табличними значеннями. Збіг (в межах помилок експерименту) одержаних і табличних значень d/n і відносної інтенсивності ліній дозволяє однозначно ідентифікувати присутню в зразку фазу. Порівняння з табличними результатами починають з найбільш інтенсивних ліній. Якщо три-чотири найбільш інтенсивні лінії передбачуваної фази відсутні, то отримані значення d/n слід порівнювати з табличними для іншої фази. Міжплощинні відстані для різних неорганічних фаз є в ряді довідників [2]. Найбільш повний і постійно оновлюваний визначник фаз - картотека ASTM (Американське суспільство випробувань матеріалів), наступні випуски якого видаються Об'єднаним комітетом порошкових дифракційних стандартів (JCPDS). Нижче представлена одна з карток цієї картотеки. У картці вказується хімічна формула сполуки, просторова група, періоди елементарної комірки, міжплощинні відстані і індекси дифракційних ліній. Наведено повний перелік ліній даної речовини і

їх відносні інтенсивності, а також умови зйомки рентгенограми. Можуть бути включені також такі фізичні характеристики, як густина, колір, оптичні властивості. У верхній частині картки вказані d/n трьох найсильніших ліній і їх відносні інтенсивності, а також лінія з найбільшою міжплощинною відстанню. Також вказується цитоване літературне джерело.

Приклад картки з картотеки ASTM

d	3.46	2.70	1.85	4.78	Ti ₂ O ₅			
I/I ₁	100	100	100	60	Titanium oxide (Anosovite)			
Rad. CuKα λ 1.5418 Filter Ni Dia. 86.0					d, Å	I/I ₁	Hkl	
Cut off I/I ₁ Visual estimate					4.78	60	020	
Ref. Zdanov and Rusakov, Doklad Akad. Nauk SSSR 82					3.46	100	110	
901 (1952) and Min. Ass. 11 415-536 (1952)					2.70	100	023	
					2.42	60	130	
Sys. Orthorhombic S.G. D ¹⁷ _{2H} -Cmcm					3.37	40	040	
a ₀ 3.754 b ₀ 9.474 c ₀ 9.734 A 0.396 C 1.027					2.17	60	024	
α β γ Z ₄ D _X 4.29					2.14	20	042	
Ref. Ibid.					1.93	80	043	
εα nωβ εγ Sign					1.85	100	200	
2V D 4.19 mp Color								
Ref. Ibid.								
Synthetic material and from Ti - rich blast furnace Slags								

Існує кілька ключів картотеки ASTM:

1. В алфавітному ключі всі речовини перераховані за алфавітом (окремо органічні і неорганічні), номер відповідної картки і три найбільш сильні лінії. Цим ключем доцільно користуватися, якщо можна передбачити фазовий склад зразка.

2. У другому ключі всі наявні речовини перераховані в порядку убутання міжплощинних відстаней трьох найбільш інтенсивних ліній, які розбиті на групи і підгрупи за величиною d/n другої і третьої ліній. Цей ключ дозволяє відшукати потрібні картки, навіть якщо прогнозований фазовий склад зразка невідомий.

3. Третій ключ (ключ Фінка), в якому наводяться дані по восьми найбільш інтенсивних лініях кожної фази. Кожна речовина записана а восьми різних місцях покажчика. У першому записі d/n розташовані в порядку спадання, а в інших - в порядку циклічної перестановки. Сукупності значень розбиті на групи і підгрупи. Група Фінка визначається за величиною міжплощинних відстаней першого порядку. Ідентифікацію фази ведуть за найбільшим значенням d/n на рентгенограмі, яке визначає групу Фінка.

Якщо в аналізованому зразку присутні кілька фаз, то рентгенограма є результатом накладення дифракційних картин від всіх цих фаз, причому інтенсивність кожної лінії залежить від її об'ємної частки. В такому випадку користування таблицями наштовхується на принципові труднощі, оскільки найбільш сильні лінії рентгенограми можуть належати до різних фаз, і виникає необхідність перевірки великої кількості їх можливих комбінацій. Для підвищення чутливості методу фазового аналізу необхідно правильно підібрати умови зйомки. Перш за все для зменшення фону, викликаного суцільним спектром, що випускаються рентгенівською трубкою, слід вибирати робочу напругу $U=3:4U_0$ (U_0 - потенціал збудження характеристичного випромінювання матеріалу анода). При застосуванні фільтру, який характеризується селективним поглинанням, крім ослаблення суцільного спектра, можна позбутися від β - ліній, що ускладнюють ідентифікацію фаз в багатофазних композиціях. Крупнокристалічні зразки слід під час зйомки обертати, щоб збільшити кількість речовини, що бере участь у створенні рентгенівської картини. Застосування кристала-монохроматора також дозволяє усунути фон від суцільного випромінювання. Підвищити чутливість методу можна також відповідним приготуванням

зразка. Порошок слід очистити від забруднень, провести магнітну сепарацію. Якщо використовується багатофазний шліф, то його поверхню краще очистити хімічним або електролітичним травленням.

Для встановлення природи фаз, присутніх в системі, слід із загального ряду отриманих значень d_{HKL} виділити ряди, властиві кожній з фаз окремо, а потім зіставити їх з табличними значеннями для кожної з фаз і, зробивши відношення відповідних інтерференційних максимумів, розрахувати значення періодів решіток відповідних фаз.

Перш ніж зайнятися аналітичним або графоаналітичним поділом фаз необхідно уважно розглянути рентгенограму, спробувавши зробити візуальний їх поділ, так як розташування ліній на рентгенограмі і їх характер (ширина, безперервність, інтенсивність) визначаються структурою фази і її станом. Так (рис. 5.1), рентгенограма об'ємноцентрованої кубічної фази характеризується інтерференційними максимумами, що відстають один від одного на приблизно рівні відстані (сума квадратів індексів рівна 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14 і так далі), а рентгенограма гранецентрованих кубічних фаз - інтерференційними максимумами, що стоять по черзі попарно і окремо (сума квадратів індексів інтерференції становить 3, 4, 8, 11, 12, 16, 19, 20 і т.д.). Рентгенограма гексагональної компактної фази має при малих бреггівських кутах три інтенсивні лінії (100, 002, 101); рентгенограма ж тетрагональної фази з об'ємноцентрованим базисом характеризується наявністю дублета (101 і 110) при малих бреггівських кутах, інтенсивності ліній якого відносяться як 2:1.

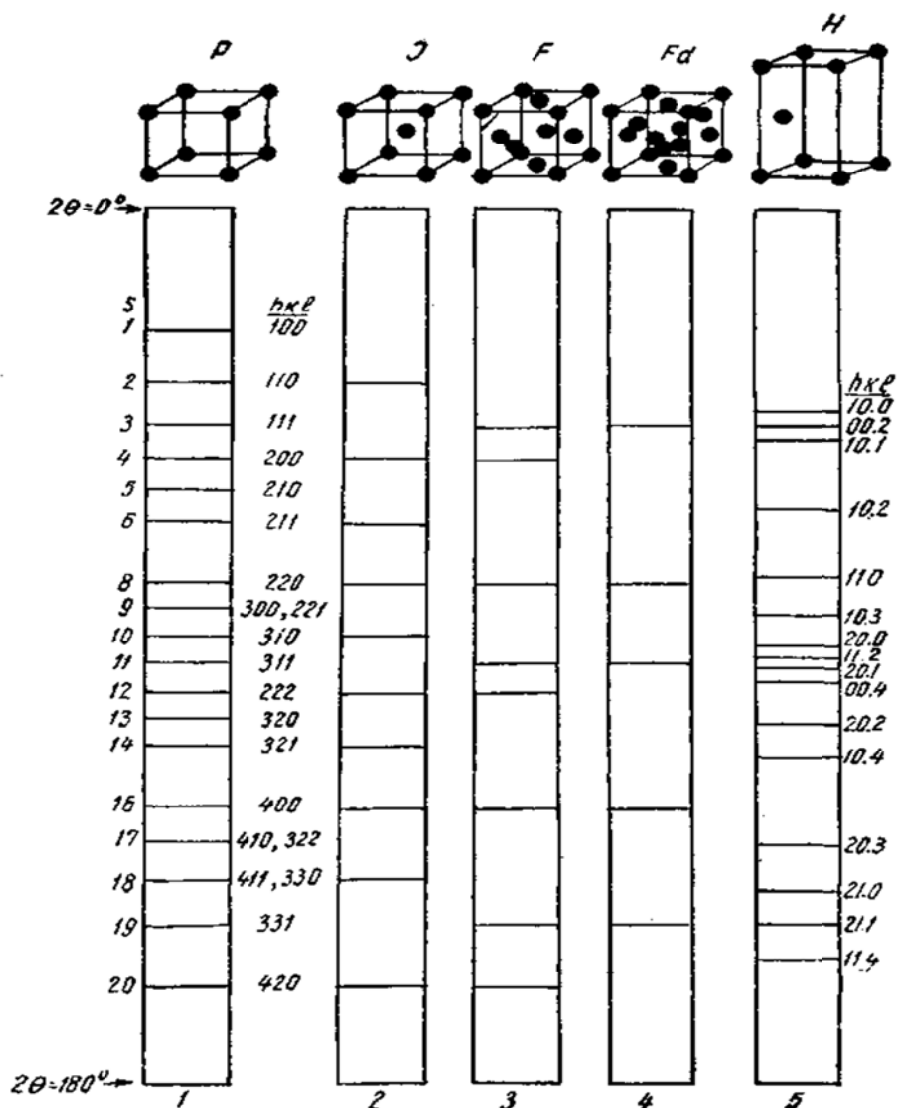


Рис. 5.1. Схеми рентгенограм речовин з різними ґратками:

1 - примітивна кубічна структура; 2 - об'ємноцентрована кубічна структура; 3 - гранецентрована кубічна структура; 4 - структура діаманту; 5 - гексагональна компактна структура

Характер інтерференційних максимумів також може допомогти поділу фаз. Відомо, що гострі максимуми відповідають блокам мозаїки середньої величини. Великоблочні агрегати дають точкові, дрібноблочні - розширені, орієнтовані - симетрично переривчасті максимуми. Тому інтерференційні максимуми рентгенограми, знятої без обертання зразка, фази якої знаходяться в різному стані, будуть відрізнятися за зовнішнім виглядом, причому всі максимуми одного зовнішнього вигляду належатимуть,

природно, до однієї фази, що дозволить виділити із загального ряду $dHKL$ ряд, що належить одній фазі.

Якщо аналіз розташування ліній на рентгенограмі або характер їх дозволяє зробити висновок про природу хоча б однієї з фаз, або ж одна з фаз системи відома заздалегідь, що часто має місце, то поділ фаз проводиться таким чином. Щоб із загального ряду $dHKL$ виключити ряд, властивий відомій фазі, слід в таблицях, довідниках або оригінальних роботах знайти дані про міжплощинні відстані цієї фази і співставити їх з рядом обчислених значень. Зведеної таблиці $dHKL$ для інтерметаллідів не існує; є окремі неповні зведення (див. табл. Додатків [2]). Знання табличних рядів $dHKL$ достатньо для виключення їх із загального ряду $dHKL$, якщо відповідна фаза в системі має стехіометричний склад. Якщо ж табличні дані відносяться до власне фази, а розрахункові - до твердого розчину на її основі, то обидва ряди значень $dHKL$ відчутно відрізняються. Тому слід по значенням $dHKL$, що виключаються, розрахувати періоди ґратки цієї фази і зіставити їх з даними для інтервалу гомогенності фази.

Якщо в таблицях, довідниках або оригінальних роботах потрібного ряду $dHKL$ не виявиться, то слід отримати цей ряд самостійно, розрахувавши його за квадратичними формами, задаючись табличними значеннями періодів і значеннями індексів інтерференції, які сумісні з правилами згасання. Табличні значення періодів ґраток і типів структур неорганічних сполук наведені в довідниках.

Закони згасання дані в таблицях додатків [2]. Інтенсивність максимумів рентгенограми можна при розрахунку обчислити не по повній формулі відносної інтегральної інтенсивності, а наближено, за виразом

$$I = |S|^2 f(\theta) P$$

де $|S|^2$ - квадрат модуля структурної амплітуди; $f(\theta)$ - кутовий множник, P - множник повторюваності.

Розрахункові формули і таблиці дані в додатку[2].

Отримавши тим чи іншим способом ряд $dHKL$, що відповідає відомій фазі, зіставляють його з загальним рядом $dHKL$ і виключають $dHKL$ відомої фази, стежачи за тим, щоб інтенсивності ліній, що виключаються були пропорційні інтенсивностям табличних значень і щоб в числі виключених виявилися найбільш інтенсивні табличні лінії (інтенсивності максимумів змінюються в залежності від випромінювання, на якому знімається рентгенограма в зв'язку зі зміною кутового множника інтенсивності, особливо при середніх значеннях θ , що може позначитися на слабких і середніх лініях). На інтенсивність ліній рентгенограми, особливо під малими кутами, також впливає первинна екстинкція, що послаблює їх настільки, що, наприклад, лінія 220 феррит, може при несприятливих умовах (при великих блоках) стати інтенсивніше лінії 110. Лінії з великими кутами θ у дисперсних фаз і фаз, що мають мікрровикривлення, розмиті і візуально виглядають як мало інтенсивні.

Перевіривши правильність виключення ліній відомої фази розрахунком її періодів, перераховують відносні інтенсивності ряду $dHKL$, що залишився, нормуючи їх до найсильнішої з ліній, що залишилась, і встановлюють другу фазу.

Встановлення другої фази в тому випадку, якщо природа її або відома, або може бути передбаченою з умов отримання препарату, проводиться аналогічно попередньому. У багатофазній системі операції виключення $dHKL$ доводиться проводити багаторазово, уважно відслідковуючи можливі накладення. Накладення не виключаються, а займають належне їм місце в двох і більше рядах $dHKL$.

Якщо про природу другої фази не можна зробити досить надійні припущення, то спочатку слід з'ясувати сингонію фази, потім визначити її періоди та дифракційну групу і за періодами встановити природу фази, користуючись таблицями ізомерів Фрелеля і Ринна (див. Додатки [2]). Для з'ясування структури або приналежності до певної сингонії, необхідно послідовно з'ясувати, чи не належить фаза, ряд $dHKL$ якої є, до кубічної,

гексагональної, тетрагональної, ромбоєдричної або ромбічної сингонії. Для виконання цього за значеннями d_{HKL} отримують значення $\frac{1}{d_{HKL}} = Q'$ і

зіставляють значення відношення $\frac{Q'_i}{Q'_k} = Q$ з табличними [2].

Наведені в цих таблицях ряди справедливі за умови, що Q'_i рентгенограми відповідають першому можливому інтерференційному максимуму з найменшими теоретично можливими індексами. Тому при аналізуванні рентгенограм слід уважно переглянути область малих бреггівських кутів. Якщо перша лінія в ряду d_{HKL} , судячи з отриманих рядів Q , не виявляється, що часто спостерігається при зйомці від похило поставленого шліфа, то препарат слід зняти вдруге при меншому нахилі (10^0 - 12^0) і повторить розрахунок.

Для кристалів ромбічної сингонії можна очікувати, що ряди відношення виду Q будуть містити цілі квадрати серед інших дрібних членів для трьох незалежних значень Q' , що відповідають лініям виду 00L, 0K0, H00. Закономірні згасання часто призводять до випадання ліній 001; 010; 100, так що в ряді випадків відношення Q виявляться не рівними, а лише пропорційним ряду цілих квадратів, що значно спотворює картину і робить оцінку сингонії ненадійною. Тим більше низька надійність визначення моноклінних і триклінних кристалів по рентгенограмі.

Після встановлення сингонії фази встановлення проводиться графічно за номограмами Фревеля і Ринна, що дозволяє одночасно з цим встановити і структурний тип. Номограми Фревеля і Ринна представляють собою криві, що відображають залежність d_{HKL} від c/a при певних індексах інтерференції. На відміну від графіків Хелла або Б'єрстрема номограми Фревеля побудовані не для сингонії в цілому, а для певних структурних типів. Остання обставина звужує інтервал c/a номограм, оскільки структурні типи стабільні лише при певних відношеннях вісей і дозволяє нанести на номограму тільки негаснучі відображення, що спрощує її. Над номограмами

розміщенні відповідні кожному структурному типу штрих - діаграми інтенсивності, отримані на молибденовому випромінюванні, що полегшує вибір структурного типу. Визначення - графічне. Масштаб $dHKL$ приведений на номограмах.

Значення $dHKL$ відкладають в цьому масштабі на вузькій смужці паперу, яку потім накладають на номограму так, щоб відмітка $dHKL$ (МАКС) співпадала з лінією номограми з мінімальними значеннями HKL . Смугу рухають по кривій номограми до суміщення всіх відміток $dHKL$ і читають індекси над кривими номограми. Після графічного встановлення і аналізу індексів інтерференції для встановлення просторової групи по закону згасання підраховують періоди ґратки по квадратичним формам і встановлюють речовину за таблицями по його структурному типу та періодами.

Номограми Фревеля - Ринна наведені в таблицях додаток [2].

Кількісний фазовий аналіз

Кількісний фазовий аналіз, тобто визначення кількості будь-якої однієї або ряду фаз в багатофазних композиціях, заснований на тому, що інтенсивність ліній даної фази пропорційна об'ємній частці даної фази в суміші. Аналіз заснований на кількісному порівнянні інтенсивності ліній різних фаз одну з одною або з інтенсивністю лінії еталону, що знімається за тих же умов. Існує багато різновидів методів рентгенівського кількісного фазового аналізу, описаних у спеціальній літературі. У будь-якому з них відбувається порівняння інтенсивності так званих "аналітичних" ліній кожної фази - зазвичай лінія найбільшої інтенсивності, вільна від накладення інших ліній аналізованої або інших фаз багатофазного зразка. Для виділення аналітичних ліній необхідно попередньо провести якісний фазовий аналіз. Розглянемо докладніше кілька методів аналізу, що часто застосовуються.

Метод підмішування. Заснований на порівнянні інтенсивності лінії дослідної фази з інтенсивністю еталонної речовини, кількість якого в суміші точно відомо. Аналіз складається з наступних етапів. Готують серія сумішей,

що складаються з дослідної фази і фази, що є в сумішах еталонною речовиною. Кількість еталонної речовини в суміші вибирають так, щоб відношення інтенсивності обраної пари було пропорційно співвідношенню мас цих речовин в суміші. При візуальній оцінці інтенсивності ліній, що порівнюються повинні бути рівними, тобто:

$$I_{em} / I_{i.\phi} = I$$

При невиконанні цієї умови точність методу помітно знижується. Знаючи, при якій концентрації еталонної і дослідної речовини має місце дане відношення інтенсивностей, можна визначити кількість шуканої фази. При використанні методу підмішування зазвичай будують градувальні криві в координатах

$$q_{em}/q_{i.\phi} - I_{(hkl)em}/I_{(hkl) i.\phi},$$

де q_{em} і $q_{i.\phi}$ - кількості еталонної речовини і фази, яка аналізується; $I_{(hkl)em}$ і $I_{(hkl)i.\phi}$ - інтенсивність ліній еталонного речовини і шуканої фази.

Вміст фази $P_{i.\phi}, \%$ визначають або за графіком, або за формулою:

$$P_{i.\phi} = \alpha P_{em},$$

де α - постійна, що визначає нахил кривої на градувальному графіку.

Як еталон потрібно застосовувати речовину, коефіцієнт поглинання якої близький до коефіцієнту поглинання дослідної фази; досліджувана фаза і еталонна речовина повинні бути досить подрібнені і ретельно перемішані. Речовина, вибрана в якості стандартної, має задовольняти наступній вимозі: давати інтенсивні і різкі лінії на рентгенограмі, в тому числі інтенсивну лінію поблизу самої інтенсивної лінії дослідного компонента.

Метод гомологічних пар. Полягає у візуальному підборі пари ліній, що належать різним фазам і мають однакову інтенсивність. Підібравши таку пару, яка називається гомологічною за допомогою попередньо складених таблиць знаходять кількість досліджуваної фази. Для отримання більш

точних результатів необхідно краще проводити оцінку інтенсивності. Це може бути особливо корисно в тих випадках, коли лінія, що порівнюється однієї з фаз розмита. У таких випадках розрахунок слід вести шляхом порівняння площ S інтерференційних максимумів. Таблиці гомологічних пар складають експериментально. Для цього готують ряд ретельно перемішаних сумішей, що містять різні, але точно відомі співвідношення фаз. На рентгенограмах, знятих з цих сумішей, знаходять пари ліній, кожна з яких належить відповідній фазі. За цими парами будують таблиці гомологічних пар. При дослідженні сумішей, що складаються з трьох і більше фаз, метод гомологічних пар, як правило, не застосовується, так як сумарна кількість двох будь-яких фаз, лінії яких зіставляють, не дорівнює 100%. Для збільшення точності методу гомологічних пар, особливо при малому вмісті однієї з фаз, слід застосовувати спеціальні методи фокусування кожної лінії окремо.

Метод незалежного еталона. Якщо подрібнення дослідної речовини неможливо, застосовують метод незалежного еталона. Уздовж циліндричної поверхні зразка розміщують еталон у вигляді тонкої фольги з довжиною дуги рівній a . Спосіб кріплення еталона на зразку не важливий. При одержанні рентгенограми зразок з еталоном розташовують так, щоб первинні промені ковзали по твірній циліндричного зразка з еталоном. Внаслідок обертання зразка промені будуть опромінювати то зразок, то еталон.

Нехай a - довжина дуги (мм), що охоплюється фольгою еталона; D - діаметр дослідного зразка.

Змінюючи величину a для еталону, можна домогтися співпадання інтенсивностей порівнюваних ліній еталона і дослідної фази. При $I_{em} = I_{i,\phi}$ отримуємо цілком певну довжину дуги еталона і, відповідно:

$$P_{i,\phi} = \tau_{em} / \tau_{i,\phi} = a / (\pi D - a);$$

де τ_{et} - час, протягом якого промені освітлювали лише еталон; $\tau_{i,\phi}$ - час, протягом якого промені освітлювали лише дослідну фазу.

Вміст фази, яка досліджується знаходять з градуовального графіка

$$P_{i.\phi} = f(a_0),$$

де a_0 - ширина фольги еталона, що відповідає збігом інтенсивності ліній, вибраних для порівняння.

При побудові градувального графіка по вісі абсцис відкладається кількість досліджуваної фази $P_{i.\phi}$, а по осі ординат - відношення $a/(\pi D - a)$. При визначенні кількості шуканої фази в зразку знімають кілька рентгенограм, змінюючи ширину смуги еталона, домагаючись збігу $I_{et} = I_{i.\phi}$. Знайшовши величину a , обчислюють відношення $a/(\pi D - a)$ і за графіком знаходять $P_{i.\phi}$, %. Недоліки методів підмішування і незалежного еталона полягають в тому, що можливий збіг ліній дослідної речовини і еталону. Крім того, поява ліній і додаткового фону від еталону зменшує інтенсивність ліній дослідної фази.

Метод зйомки без еталона. У ряді випадків для фазового аналізу застосовують зйомку без еталону. Метод заснований на тому, що співвідношення між інтенсивностями ліній двох фаз на рентгенограмі пов'язане зі співвідношенням об'ємних кількостей цих фаз. Оцінку інтенсивності можна проводити шляхом вимірювання висоти максимуму на мікрофотограмах або кривих інтенсивності. Визначення складається з наступних етапів:

1. Обчислення поправочного множника:

$$B = 1/a_\alpha |S|^2 H(LP),$$

де S , H , L , P - чинники інтенсивності, a_α - період ґратки α -фази.

2. Визначення інтенсивності ліній обох фаз на рентгенограмі (I).

3. Знаходження відношення I/B для кожної лінії.

4. Побудови графіка залежності I/B для кожної фази від кута ковзання θ .

5. Знаходження середнього відношення між координатами кривих обох фаз, що відповідає відношенню об'ємного вмісту цих фаз. У сприятливих умовах точність визначення об'ємного вмісту фаз таким способом може становити $\pm 0,3\%$.

Серед методик кількісного аналізу найбільшого поширення набули: метод внутрішнього стандарту і метод зовнішнього еталона. Найчастіше користуються методом *внутрішнього стандарту за Чангом*, в якому потрібно приготувати лише одну стандартну суміш. В основу методу Чанга покладена формула:

$$x_i = \frac{x_c}{K_{1:1}} \cdot \frac{I_i}{I_c}$$

де x_i - вагова частка дослідної фази в зразку; x_c - вагова частка стандарту в зразку; I_i/I_c - співвідношення інтенсивності ліній дослідної речовини і стандарту в досліджуваному зразку; $K_{1:1} = I_i^0/I_c^0$ - співвідношення інтенсивності ліній з тими ж індексами (hkl), що і в зразку, для хімічної суміші 1: 1 дослідної речовини і стандарту.

Найчастіше використовується міжнародний стандарт - корунд. Значення I_i^0/I_c^0 для бінарних сумішей складу 1:1 з різними чистими речовинами протабульованими в JCPDS (картотека об'єднаного комітету порошкових дифракційних стандартів) і називається корундовим числом. В принципі, в якості внутрішнього стандарту може бути використана інша придатна речовина. Мірою чутливості методу є мінімальна кількість речовини в суміші, що дає достатню кількість характерних ліній для визначення даної фази. У різних випадках чутливість буде різною і залежить від відбивної здатності речовини, її дисперсності і від якості апаратури (фону, гостроти фокуса, потужності трубки і так далі). Причому дуже суттєво співвідношення коефіцієнтів поглинання всієї суміші і дослідної фази, наприклад, речовина сильнопоглинаюча легко виявляються в слабкопоглинаючій суміші. Розмиті лінії у випадку високої дисперсності або наявності мікронапруг, а також, навпаки, уривчасті лінії при великих розмірах кристалів знижують чутливість методу. Точність рентгенофазового аналізу залежить від дисперсності і може становити 2-10% від обумовленої величини.

Хід роботи

1. Отримати дифрактограми однофазного і двофазного зразків в інтервалі кутів θ від 5 до 140° з використанням селективно поглинаючого фільтру.
2. Визначити положення дифракційних ліній $(2\theta)_{\text{ем}}$. За формулою Вульфа-Брегга розрахувати значення міжплощинних відстаней d . Оцінити величину інтенсивності I , прийнявши за 100 найбільшу інтенсивність.
3. Ідентифікувати однофазний зразок.
4. Скласти звіт.

Контрольні завдання

1. Оцінити відмінності кристалічності двох зразків одного і того ж матеріалу до та після механічної обробки. Зробити висновок про вплив механоактивації на кристалічну структуру матеріалів.
2. За одержаними рентгенограмами (2-3 шт) ідентифікувати наявність монтморилоніту в зразку при умові що відстань між базальними площинами цього алюмосилікату становить 12 нм.
3. Користуючись формулою Вульфа-Брега розрахувати координати рефлексу комірки з міжатомною відстанню 1,8 нм при умові що використовується Cu -випромінювач.
4. Одержавши дифрактограми кварцового скла та кристалічного кварцу у викладача, провести їх аргументоване розрізнення.

Контрольні запитання

1. Що називається фазою? Які завдання можна вирішити за допомогою фазового аналізу?
2. У чому полягає перевага методу РФА перед іншими методами?
3. У чому полягає якісний фазовий аналіз, а в чому кількісний?
4. На чому базується метод Чанга?
6. Що розуміється під чутливістю методу фазового аналізу і які шляхи її підвищення? Яка похибка методу РФА?

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №6

ТЕРМІЧНИЙ АНАЛІЗ НАПОВНЮВАЧІВ

Теоретичні відомості

Термографія, або термічний аналіз, є одним з найбільш поширених методів дослідження фазового складу матеріалів. За допомогою термографії вивчають склад мінеральної сировини для виробництва будівельних матеріалів, визначають температуру, при якій в матеріалах відбуваються фізико-хімічні перетворення. Термографія ґрунтується на наступних явищах:

- зміні ентальпії речовини при нагріванні (метод диференціального термічного аналізу);
- зміні маси речовини при нагріванні (метод термогравіметрії);
- зміні розмірів зразка при нагріванні (метод дилатометрії);
- зміні електропровідності зразка при нагріванні.

Крива запису зміни будь-якої властивості речовини від часу нагріву називається, в загальному випадку, термограмою.

У процесі термічного аналізу можна використовувати кожен з цих методів окремо або комплексно: одночасно два, три або всі чотири методи. Одночасний запис зміни ентальпії і зміни маси одного і того ж зразка в процесі нагрівання отримав назву дериватографія.

Дериватографія є комбінацією двох найбільш розповсюджених термографічних методів: диференціального термічного аналізу (ДТА) та термогравіметричного аналізу.

Диференціальний термічний аналіз

ДТА полягає в тому, що в ході тривалого нагрівання дослідного матеріалу вимірюють його ентальпію (тепловміст). Для цього по мірі нагрівання температуру зразка порівнюють з температурою еталона – речовини, температура якого практично співпадає з температурою пічного простору.

Якщо зразок дослідного матеріалу помістити в піч і нагрівати його з постійною швидкістю, тобто в лінійному режимі, то тепло, що передається від печі викличе підвищення температури зразка лише в тому випадку, якщо в зразку не відбувається ніяких фізичних або хімічних перетворень. Якщо при деяких значеннях температури в зразку почнуться фазові перетворення або хімічні реакції, які супроводжуються поглинанням тепла, тобто ендотермічні процеси, то тепло, що підводиться від печі буде витрачатися на протікання цих процесів, зразок буде нагріватися повільніше пічного простору. Тільки після завершення у зразку перетворень тепло, що підводиться знову буде витрачатися на підвищення його температури. Може трапитися, що при деяких значеннях температури в зразку почнуться перетворення, які супроводжуються виділенням тепла, тобто екзотермічні процеси. В цьому випадку відбудеться додатковий розігрів зразка, і його температура буде вище температури пічного простору до тих пір, поки не завершиться екзотермічне перетворення.

Ендотермічні ефекти, що спостерігаються при нагріванні, можуть бути викликані такими фізичними явищами, як плавлення, випаровування, зміна кристалічної структури, або хімічними реакціями дегідратації, дисоціації. Перетворення, які при нагріванні супроводжуються екзотермічними ефектами, зустрічаються значно рідше: це процеси окислення і деякі структурні перетворення.

Крива залежності температури зразка від часу називається кривою нагрівання, або кривої T . Точки перегину на кривій T будуть свідчити про наявність перетворень в зразку; правда, на фоні плавної кривої ці точки неявно виражені. Для більш точного визначення температурних перетворень користуються диференціальною формою запису (звідси назва методу ДТА):

у нагрівальну піч крім зразка поміщають еталон – індиферентна речовина, яка при нагріванні до заданої температури не зазнає ніяких перетворень, тому температура еталона може бути прирівняна до температури пічного простору. В ході нагрівання записують різницю

температур зразка і еталона (ΔT). Крива залежності ΔT від часу нагрівання називається кривою ДТА. Якщо в ході нагрівання у зразку не відбувалося ніяких перетворень, то $\Delta T=0$ – на кривій ДТА цьому відповідає горизонтальна ділянка, її називають базисною, або нульовою, лінією. Якщо в зразку відбуваються ендотермічні перетворення, то $\Delta T<0$ – на кривій ДТА з'являється термічний пік, спрямований вершиною вниз. І, навпаки, при екзотермічному перетворенні в зразку $\Delta T>0$ – на кривій ДТА з'являється термічний пік, спрямований вершиною вгору.



Рис. 6.1. Термограма: 1 – крива підвищення температури (Т); 2 – диференціальна крива (ДТА); 4 – ендотермічний ефект; 5 – екзотермічний ефект

Амплітуда піку (ВГ, рис. 6.1) характеризує інтенсивність термічного процесу; площа (АБВГ), обмежена піком на кривій, прямо пропорційна величині теплового ефекту перетворення і обернено пропорційна коефіцієнту теплопровідності зразка. Крива ДТА дозволяє виявити навіть самі незначні термічні ефекти, але сама по собі вона не дає можливість визначити температури відповідних процесів, тому диференціальну форму запису завжди комбінують з простою, тобто записують одночасно дві криві: Т – для визначення температури перетворення і ДТА – для підвищення чутливості методу.

Таким чином, метод ДТА дозволяє дати оцінку термічної стійкості дослідного матеріалу, встановити температуру перетворення, дає інформацію

про тепловий ефект процесу, але цей метод не дозволяє відрізнити фізичні від хімічних перетворень.

Термогравіметричний аналіз

Оскільки більшість хімічних перетворень при нагріванні супроводжується зміною маси, цінну інформацію можна отримати, якщо в процесі лінійного збільшення температури зразок зважувати. Цей принцип покладений в основу термогравіметричного аналізу, який полягає у вимірюванні залежності маси твердого зразка від температури середовища, в якому він знаходиться. Крива втрати маси від температури (крива ТГ, рис. 6.2) має вигляд плато, горизонтальна ділянка говорить про стійкість хімічної сполуки в даному температурному інтервалі і відсутність хімічних перетворень (при цьому фізичні перетворення не виключаються); вертикальний уступ на кривій свідчить про хімічне розкладання матеріалу. Термогравіметрия є цінним методом кількісного аналізу. По кривій ТГ неважко визначити втрату маси зразка при нагріванні (Δm), а ця величина дозволяє з допомогою нескладних хімічних розрахунків визначити вміст домішок в дослідному матеріалі. Для цього треба знати склад хімічної сполуки, що відноситься до даного температурного плато, і склад продукту розкладання. Бажано, щоб дані про склад були підтверджені яким-небудь незалежним методом.

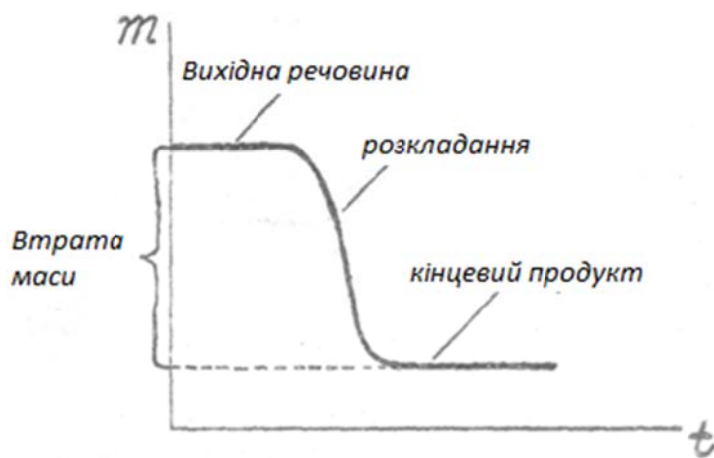


Рис. 6.2. Загальний вигляд ТГ кривої

На жаль, крива ТГ не дозволяє точно визначити температуру розкладання (істинну температуру хімічної реакції), а дає лише наближену інформацію про початок і кінець розкладання, причому задача значно ускладнюється, коли декілька реакцій розкладання, що супроводжуються зміною маси, протікають одна за одною або перекривають одна одну. Температуру хімічної реакції можна з високою точністю визначити, якщо користуватися диференціальною формою запису, що показує швидкість зміни маси зразка (dm/dt) від часу нагріву t (рис. 6.3).

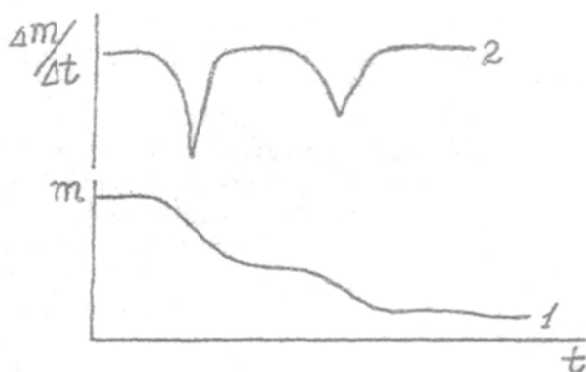


Рис. 6.3. Крива ТГ-1 і відповідна їй крива ДТГ-2 (піки двох перетворень чітко розділені)

Кожен пік на диференціальній кривій (кривій ДТГ) відповідає максимальній швидкості зміни маси, тобто істинній температурі хімічної реакції. Однак термогравіметричний аналіз не дає інформації про теплові ефекти хімічних реакцій і не дозволяє виявити фізичні перетворення в дослідному матеріалі. Ці недоліки усуває метод дериватографії.

Дериватографічний аналіз.

Дериватографический аналіз заснований на одночасному вимірюванні маси і ентальпії дослідного матеріалу в процесі нагрівання. В ході дериватографічного аналізу для однієї єдиною проби одночасно записуються чотири кривих: ДТА, ТГ, ДТГ і Т (рис. 6.4). Крива Т – допоміжна;

проектуючи на неї відповідні точки основних кривих, можна знайти температури фазових перетворень і хімічних реакцій дослідного матеріалу.

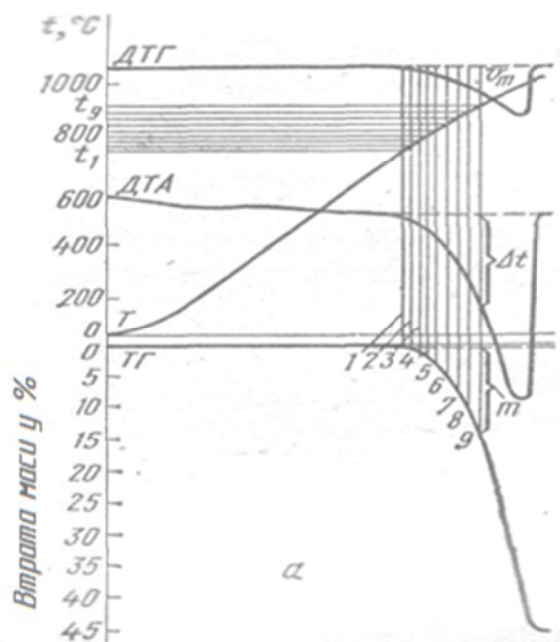


Рис. 6.4. Дериватограма, загальний вигляд, розрахунок енергії активації

Апарат для зйомки дериватограм – дериватограф включає в себе інфрачервону відбивну піч, яка забезпечує швидкий підйом температури; терморегулятор, за допомогою якого задається швидкість нагріву; високочутливі ваги, які фіксують відносну зміну маси аж до величини 10^{-7} ; тримачі зразків (тиглі та блоки), на які поміщають дослідний зразок і еталон; термопари, за допомогою яких вимірюється температура зразка і різниця температур дослідного зразка і еталону. Дериватограф забезпечений безінерційним пишучим механізмом (фотореєструючим або цифровим) для безперервного запису кривих нагріву. Цифрова реєстрація з машинною обробкою результатів позбавляє експериментатора від рутинної роботи і полегшує розшифровку дериватограм.

Використовуючи в дослідженнях методи термографії, слід мати на увазі, що форма одержаних кривих в деякій мірі залежить від ряду експериментальних факторів: швидкості нагріву, величини наважки, ступеню її подрібнення і щільності упаковки, виду еталона. При повільному

нагріванні термічні піки отримуються розмитими і важко піддаються розшифровці, а при високій швидкості нагріву – чіткими, але зрушені в бік більш високих температур. При розпушенні або сильній усадці зразка в ході нагрівання базисна лінія на кривій ДТА відхиляється від горизонтального положення і на ній з'являються «помилкові піки».

Величина наважки може становити від 50 мг до 10 г: чим сильніше тепловий ефект, тим меншою наважкою можна обійтися при аналізі. Необхідно мати на увазі: чим більше маса наважки, тим менше повинна бути швидкість нагріву при аналізі – це необхідно для того, щоб зразок встигав прогрітися по всьому об'єму і піки не були зміщені в бік більш високих температур. Матеріал при підготовці до аналізу подрібнюють в порошок, оскільки дрібні частинки швидше прогріваються по всьому об'єму. Якщо зразок для аналізу не подрібнений, то піки будуть зміщені в бік більш високих температур. Однак слід пам'ятати, що надмірне подрібнення може призвести до руйнування структури матеріалу і, як наслідок, до зникнення одних піків і появи інших. Подрібнення проводять в агатовій ступці. Застосування металевих чи фарфорових ступок призводить до забруднення дослідного зразка матеріалом ступки.

Щільність упаковки зразка, що розміщується в тигель, долж на бути однорідною, щоб його теплопровідність по всьому об'єму залишалася постійною. Якщо в процесі нагрівання відбувається спучування або усадка зразка, виникають повітряні зазори між частинками зразка і стінками тигля – теплопровідність зменшується, а на кривій ДТА з'являються помилкові піки – базис-ва лінія відхиляється від горизонтального положення.

Помилкові піки можуть виникнути і при неправильному підборі еталону. Він повинен відповідати наступним вимогам: не зазнавати змін в ході нагрівання; мати розмір часток, теплопровідність і теплоємність, близькі до значень дослідного матеріалу. Для аналізу мінеральних матеріалів в якості еталонів використовують α – Al_2O_3 та MgO .

Таким чином, криві нагрівання відтворюються не так добре, як, наприклад, результати рентгенографічного або спектрального аналізу. Тим не менш, термографія – це один з основних інструментальних методів аналізу матеріалів, вивчення процесів їх структуроутворення і руйнування.

Підготовка зразків до аналізу

В даній роботі студент отримує для дериватографічного аналізу один з наступних матеріалів: вапняк, каолін, мармур, гіпсовий камінь. Невелика кількість матеріалу (близько 0,5 г) ретельно розтирається в агатовій ступці до утворення тонкодисперсного однорідного порошку. Отриманий порошок переноситься з допомогою чистого шпателя або спеціальної ложечки в заздалегідь підготовлений маркуванням пластиковий пакетик. У маркуванні зазначається назва дослідного матеріалу, максимальна температура при аналізі. Величину наважки вказувати не потрібно, оскільки перед початком аналізу оператор бере необхідну кількість проби і зважує її на високочутливих терезах. Оптимальна швидкість нагріву і чутливість зйомки також вибираються оператором. По закінченні зйомки студент отримує дериватограму, на звороті якої оператор вказує режим запису дериватограми і дані, необхідні для розшифрування.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №6.1

ДЕРИВАТОГРАФІЧНИЙ АНАЛІЗ НАПОВНЮВАЧІВ

Мета роботи: освоєння методу дериватографічного аналізу і розшифровка дериватограм мінеральної сировини.

Прилади й матеріали: дериватограф, агатова ступка з пестиком, ваги лабораторні технічні, лінійка, олівець, міліметровий папір розміром 15х15 см, мікрокалькулятор,

Хід роботи

Дериватограмма записується в ході нагріву зразка автоматично на світлочутливому папері. Залежно від часу нагріву записуються одночасно чотири криві:

- зміна ентальпії (крива ДТА);
- зміна маси (крива ТГ);
- швидкість зміни маси (крива ДТГ);
- зміна температури (крива Т).

У процесі запису автоматично наноситься штриховка температури, яка дозволяє визначити температуру в будь-якій точці кожної з кривих: відстані між двома сусідніми штриховими лініями відповідають 200°C .

Для визначення зміни маси у полі дериватограми, де знаходиться крива ТГ, автоматично наноситься штриховка маси: відстань між двома сусідніми штриховими лініями відповідає 1 мг.

Розшифровка дериватограми проводиться в наступному порядку.

1. В протокол записують дані, пов'язані з дослідним матеріалом і режимом зйомки дериватограми:

- дослідний матеріал -
- наважка зразка m , мг -
- чутливість зйомки ТГ -
ДТГ -
ДТА -
- швидкість нагріву γ , град/хв -

Ці дані вказані на звороті аркуша дериватограми.

2. На дериватограмі ідентифікують криві Т, ДТА, ДТГ, ТГ.

3. На кривій ДТА проводять базисну лінію, виявляють піки, визначають тип ефекту (екзо - або ендотермічний) і зазначають точки перегину, що відповідають початку і кінцю перетворення. Проектуючи ці точки на криву Т, визначають температуру початку і кінця перетворення. Отриману інформацію заносять в протокол.

4. На кривій ДТГ виявляють пік, вершину піку проєктують на криву Т і визначають дійсну температуру хімічного перетворення. Отриману інформацію заносять в протокол.

5. По кривій ТГ визначають втрату маси (Δm) зразка в результаті його термічного розкладання і розраховують вміст домішок в дослідному матеріалі. Знайдена з кривої ТГ величина Δm дорівнює масі леткого продукту, який виділяється зі зразку в результаті хімічної реакції. Домішки, що містяться в зразку, в цю реакцію не вступають і газоподібних продуктів не дають.

В загальному вигляді рівняння термічного розкладу можна записати наступним чином:

$$A_{\text{ТВ}} = B_{\text{ТВ}} + C_{\text{Г}}$$

На підставі простих хімічних розрахунків легко визначити в дослідному зразку вміст чистої речовини.

$$\frac{\mu A}{\mu C} = \frac{X}{\Delta m}$$

де μA і μC – молекулярні маси чистої вихідної речовини і леткого продукту відповідно; X – вміст чистої речовини в наважці дослідного матеріалу, мг.

$$X = \frac{A \cdot \Delta m}{c} \quad (1)$$

Вміст домішок (Y) в дослідному зразку розраховується за формулою:

$$Y = \frac{m - X}{m} \cdot 100\% \quad (2)$$

де m – наважка зразка дослідного матеріалу.

В протокол записують хімічне рівняння реакції, що протікає в дослідному матеріалі, і проводять розрахунок вмісту домішок за схемою, викладеною вище.

Контрольні завдання

1. Розшифрувати дериватограму.
2. Визначити температуру розкладання матеріалу.
3. Визначити тип ефекту.
4. Оформити протокол.
5. Сформулювати висновки

Контрольні запитання

1. На якому явищі ґрунтується метод диференціального термічного аналізу?
2. Наведіть приклади процесів, що протікають з виділенням тепла та з поглинанням тепла?
3. Як виглядає диференціальна термограма для речовини, що зазнала ендотермічного перетворення?
4. Як виглядає диференціальна термограма для речовини, що зазнала екзотермічного перетворення?
5. Як виглядає диференціальна термограма за відсутності фазових перетворень?
6. Для чого потрібен еталон при диференціальному запису термограм? Які вимоги висуваються до еталону?
7. Як називається прилад для зйомки термограм? Назвіть його основні вузли.
8. Який пристрій використовують для контролю температури при зйомці термограм?
9. В яких координатах записується крива ДТА?
10. Як впливає швидкість нагріву на вигляд термограм?

11. Як впливає величина наважки і ступінь дисперсності матеріалу на вигляд термограм?
12. На якому явищі ґрунтується метод термогравіметричного аналізу?
13. Що можна визначити по кривій ТГ?
14. З якою метою записують криву ДТГ?
15. Що таке дериватографія?
16. Як, порівнюючи криві ДТА і ДТГ на дериватограмі, відрізнити ефект хімічного перетворення від фізичного?

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА №6.2

РОЗРАХУНОК ЕНЕРГІЇ АКТИВАЦІЇ ПЕРЕТВОРЕННЯ

Мета роботи: освоєння методики розрахуєку енергії активації хімічних перетворень, що перебігають у дослідному матеріалі при нагріванні.

Прилади й матеріали: дериватограма, лінійка, олівець, мікрокалькулятор.

Хід роботи

Енергія активації – це надмірна кількість енергії, якою повинна володіти молекула, щоб почалося хімічне перетворення.

Згідно з рівнянням Арреніуса між константою швидкості процесу і його температурою існує залежність:

$$\ln k = -\frac{E}{RT} + C \quad (3)$$

де k – константа швидкості процесу; T – температура процесу, К; C – деяка постійна величина (константа інтегрування); R – універсальна газова постійна, що дорівнює 8,31 Дж/мольК; E – енергія активації процесу.

Для розрахунку енергії активації реакції типу $A_{тв} = B_{тв} + C_{г}$ можуть бути використані криві ДТА, ТГ, ДТГ.

При розрахунку енергії активації по кривій ДТА рівняння Арреніуса приймає вигляд:

$$\ln \Delta t = -\frac{E}{RT} + C \quad (4)$$

де Δt – глибина піку кривої ДТА, пропорційна константі швидкості фазового перетворення при температурі T . Якщо $\ln \Delta t$ і $1/T$ прийняти в якості змінних і значення їх відкласти на координатних вісях, то графічно рівняння (4) виразиться прямою лінією, тангенс кута нахилу якої буде дорівнювати:

$$\operatorname{tg} \varphi = -\frac{E}{R} \quad (5)$$

Для графічного визначення енергії активації на початковій гілці піку кривої ДТА довільно вибирають 8-9 точок (рис. 6.4). Для кожної з них за допомогою лінійки вимірюють відстань до базисної лінії (Δt , мм). Для кожної з них визначають температуру ($t^{\circ}\text{C}$) шляхом проектування на криву Т. Знайдені величини заносять до таблиці і проводять їх математичну обробку.

Таблиця. Дані для розрахунку енергії активації.

№ п/п	Δt	$T, ^{\circ}\text{C}$	T, K	$1/T$	$\ln \Delta t$

За отриманими даними будують графік в координатах $\ln \Delta t - 1/T$, як показано на рис. 6.5.

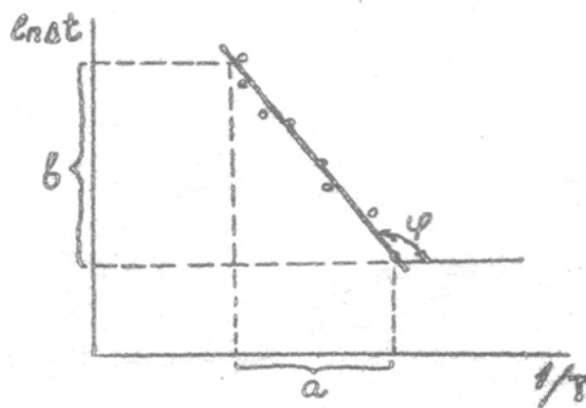


Рис. 6.5. Графічне визначення енергії активації

Графік повинен представляти пряму, по тангенсу кута нахилу якої розраховують енергію активації E , кДж/моль.

$$E = -R \cdot \operatorname{tg} \varphi ; \quad -\operatorname{tg} \varphi = \frac{b}{a}$$

$$E = \frac{R \cdot b}{a}$$

Контрольні завдання

1. Розшифрувати дериватограму.
2. Визначити температуру розкладання матеріалу.
3. Визначити тип ефекту.
4. Розрахувати енергію активації процесу, вміст домішок.
5. Сформулювати висновки.

Контрольні запитання

1. Для термогравіметричного аналізу було взято зразок вапняку масою 98 мг. Втрата в масі при температурі 950°C склала 40 мг. Розрахувати вміст у ньому домішок.

2. Для диференціального термічного аналізу було взято зразок доломіту. На кривій ДТА є два ендотермічних ефекти: перший – при 650°C , другий – при 850°C . Чим вони, на Ваш погляд, зумовлені? Чи варто очікувати при цих температурах піки на кривій ДТГ?

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ТА РЕКОМЕНДОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Белламї Л., Інфрачервоні спектри молекул, пер. з англ., М., 1957.
2. Уманский Я.С., Скаков Ю.А. Крислаллография, рентгенография и электронная микроскопия, М.: Металлургия, 1982. – 632 с.
3. Крос А. Впровадження в практичну інфрачервону спектроскопію, пер. з англ., М., 1961.
4. Казицина Л. А., Куплетская Н.Б. Застосування УФ, ІЧ, ЯМР та мас-спектроскопії в органічній хімії. М.: Вид-во Моск. ун-та, 1979, 240 с.
5. Сильверстейн Р., Басслер Р., Моррил Т. Спектрометрическая ідентифікація органічних сполук. М.: Світ, 1977, 590 с. спектроскопії в хімії, пер. з англ., М., 1959.
6. Чулановский В. М., Введення в молекулярний спектральний аналіз, 2 изд., М. - Л., 1951.
7. Горшков В.С. Методы физико-химического анализа вязущих веществ/ В.С. Горшков, В.В. Гимашев, В.Г. Савельев. – М.: Высш. шк., 1981. – 335 с.
8. Андрианов Р.А. Методы исследования и контроля строительных материалов/ Р.А. Андрианов, А.П. Меркин, М.Я. Яковлева. – М.: Высш. шк., 1989. – 335 с.
9. Горелик С. С, Скаков Ю.А., Расторгуев Л.Н. Рентгенографический и электронно-оптический анализ Учеб. пособие для вузов. - 3-е изд. доп. и перераб. - М.: МИСИС, 1994. - 328 с.
10. Егоров-Тисменко Ю.К. Кристаллография и кристаллохимия. – М.,- 2005. - 589 с.
11. Пущаровский Д.Ю. Рентгенография минералов. - М.: Геоинформмарк, 2000. - 288 с.
12. Перевод с французского Е. Н. Беловой, С.С. Квитки, В.П. Тарасовой, под редакцией академика Н.В. Белова. – М.: Наука, 1961. - 604 с.

13. Рябцев А.Н. Ядерный магнитный резонанс Принцип и основные понятия Минск.: Хімія: Проблемы выкладання. №11, 2012. - 12 с.
14. Бородин М. (ред.) Ядерный магнитный резонанс Л.: Издательство Ленинградского университета, 1982. - 344 с.
15. Берштейн В.А., Егоров В.М. Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров Ленинград: Химия, 1990. - 256 с.